



**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»**

Навчальний посібник до курсу лекцій

НОВІ РЕЧОВИНИ

Частина 1

Від традиційних до нових матеріалів

Богорош О.Т., Воронов С.О., Котовський В.Й., Гордійко Н.О.

Під загальною редакцією проф. Богороша О.Т.

Київ – 2015

УДК 539.2; 620.22
ББК 30.37

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
від 17.11.2010 р. №1/11-10614
як навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів.*

Рецензенти: *В.М. Локтєв*, д.ф.-м.н., проф., акад.
Національної академії наук України.
Ю.М.Коваль, д.ф.-м.н., проф.,
чл.-кор. НАН України.
О.А. Шматко, д.т.н., проф., зав. відділу
Інституту фізики металів ім. Г.В. Курдюмова
НАН України.

Під загальною редакцією д.т.н., проф. О.Т. Богороша

НОВІ РЕЧОВИНИ. Частина 1. Від традиційних до нових матеріалів:
Навчальний посібник. – Київ, НТУУ «КПІ», 2015. – 517 с. Іл. 135. Табл. 39.
Бібл.: 71 назв.

У даному навчальному посібнику розглянуті основні напрями сучасного використання традиційних матеріалів в умовах виробництва і розвиток наукових досліджень в фізичному матеріалознавстві.

Проаналізовано сучасні уявлення щодо структур різних матеріалів і речовин, фізико-хімічні характеристики властивостей, а також можливості прогнозування і керування властивостями в процесі їх синтезу (отримання), надані приклади їх застосування у різних галузях виробництва, у тому числі в харчовий і нафтодобувній промисловостях, медицині, захисту екології тощо.

Навчальний посібник розраховано на студентів старших курсів (спеціалістів, магістрів), аспірантів вузів, що спеціалізуються в області матеріалознавства, прогнозування і отримання матеріалів і речовин із заданими властивостями в умовах реального виробництва.

ISBN 5-11-004558-9

© О.Т.Богорош,
С.О.Воронов,
В.Й.Котовський,
Н.О.Гордійко

Б.745

2015

ЗМІСТ

Вступ	10
1. Міцність, пружність та ефект пам'яті матеріалів	13
1.1. Міцність у фізиці і матеріалознавстві	13
1.1.1. Кількісний розгляд	13
1.1.2. Прикладне впровадження	13
1.1.3. Руйнування	14
1.1.4. Особливі види руйнування	16
1.1.5. Накопичення пошкоджень і виникнення тріщин	19
1.1.6. Критерії зростання тріщин	22
1.1.7. Зростання тріщини при циклічному навантаженні	27
1.1.8. Поширення руйнування в пружних середовищах із структурою	29
1.2. Обмеження можливостей підвищення міцності	32
1.2.1. Міцність твердих тіл	32
1.2.2. Механізм руйнування	33
1.2.3. Заходи підвищення міцності матеріалів	36
1.3. Масштабний ефект	36
Контрольні запитання до розділів 1.1.–1.3.	42
1.4. Класифікація матеріалів	44
1.4.1. Класифікація сталей	51
1.4.2. Конструкційні сталі	52
1.4.3. Інструментальні сталі і сплави	55
1.4.4. Легкі конструкційні матеріали	56
1.5. Матеріали для будівництва реакторів	61
1.5.1. Матеріали для будівництва атомних реакторів	61
1.5.2. Технологічні аспекти, що забезпечують створення корпусних матеріалів для водо-водяних реакторів підвищеної безпеки і ресурсу	63
Контрольні запитання до розділів 1.4.–1.5.	76
1.6. Пружність матеріалів	84
1.6.1. Потенціальна енергія пружної деформації	89
1.7. Ефект пам'яті форми, механізм і особливості	87
1.7.1. Термопружні мартенситні перетворення	88
1.7.2. Ефект пам'яті форми	90
1.7.3. Застосування сплавів з ефектом пам'яті форми	91

1.7.4. Мартенсит. Сплави з ефектом пам'яті	92
1.7.5. Сплави з ефектом пам'яті механічної форми	96
1.7.6. Матеріали з пам'яттю форми, механізми і особливості прояву	100
1.7.7. Молекулярні матеріали з елементами пам'яті	115
1.7.8. Отримання електроіскровим методом порошків сплавів з ефектом пам'яті форми	117
Контрольні запитання до розділів 1.6.–1.7.	131
1.8. Вплив міжатомної взаємодії на фізико-механічні властивості	133
1.8.1. Типи міжатомного зв'язку	135
1.8.1.1. Іонний зв'язок	135
1.8.1.2. Ван-дер-Ваальсовий зв'язок	135
1.8.1.3. Ковалентний зв'язок	136
1.8.1.4. Металевий зв'язок	137
1.8.2. Вільні електрони в металі	138
1.8.3. Енергетичні зони	138
1.9. Зонна теорія й переходи	141
1.9.1. Метал–ізолятор	141
1.9.2. Теорія й практика	142
Контрольні запитання до розділів 1.8.–1.9.	143
2. Спеціальні конструкційні матеріали і сплави	147
2.1. Сплави на основі алюмінію	147
2.1.1. Класифікація алюмінієвих сплавів	147
2.1.2. Алюмінієві сплави, що деформуються, зміцнюються термічною обробкою	147
2.1.3. Алюмінієві сплави, що деформуються, але не зміцнюються від термічної обробки	149
2.1.4. Литі алюмінієві сплави	150
2.1.5. Алюмінієві підшипникові сплави	151
2.1.5.1. Спечені алюмінієві сплави	151
2.2. Сплави на основі міді	152
2.2.1. Класифікація мідних сплавів	152
2.2.2. Латуні	152
2.2.3. Бронзи	153
2.3. Сплави на основі заліза	156
2.3.1. Сталь	156
2.3.2. Конструкційні сталі і сплави	156

2.3.3. Вуглецеві конструкційні сталі	157
2.3.4. Автоматні сталі	158
2.3.5. Конструкційні низьколеговані сталі	158
2.3.6. Конструкційні цементовані леговані сталі	159
2.3.7. Конструкційні покращенні леговані сталі	159
2.3.8. Мартенситостаріючі високоміцні сталі	159
2.3.9. Чавуни	159
2.4. Холодостійкі сталі і сплави	161
2.4.1. Холодостійкі сталі кліматичного холоду	165
2.4.2. Холодостійкість сталі за наявності дефектів типу тріщин	165
2.4.3. Схема в'язко-крихкого переходу	169
2.4.4. Вплив різних чинників на холодноламкість металів	170
2.4.5. Вплив шкідливих домішок і газів. Модифікування	175
2.4.6. Термоциклування	180
Контрольні запитання до розділів 2.1.–2.4.	189
2.5. Жароміцні матеріали	192
2.5.1. Жароміцність	192
2.5.2. Жароміцні сплави	192
2.5.3. Сплави на основі нікелю	196
2.5.4. Легування	196
2.5.5. Фазовий склад	199
2.5.6. Термічна обробка	200
2.5.7. Жароміцність сплавів	200
2.5.8. Тривала жароміцність	200
2.5.9. Сплави на основі кобальту	201
2.5.10. Монокристалічні жароміцні сплави	202
2.5.11. Захисні покриття: дифузійні, цементация, газові, плазмові	203
2.6. Титанові сплави	204
2.6.1. Сплави на основі титану	206
2.7. Металокерамічні матеріали	211
2.7.1. Кермети	213
Контрольні запитання до розділів 2.5.–2.7.	215
2.8. Жаростійкі сплави на основі титану	218
2.8.1. Структури титанових сплавів	220
2.8.2. Підвищення чистоти сплавів	228

2.8.3. Підвищення міцності титанових сплавів	229
2.8.4. Стабілізуючий відпал	231
2.8.5. Титанові сплави як броньові матеріали	232
2.9. Вплив границь зерен, їх розміру на механічні властивості матеріалів при різних температурах	239
2.9.1. Методика експерименту і приготування зразків	241
2.9.2. Статистика змочування міжзеренних кордонів у системі Zn/Ga	242
2.9.3. Вплив кута розорієнтованості зерен на вірогідність змочування міжзеренного кордону	243
2.9.4. Змочування різних елементів структури полікристалів	245
2.9.5. Система цинк–рідкий метал	251
Контрольні запитання до розділів 2.8.–2.9.	254
3. Дислокації в матеріалах	259
3.1. Рухливість дислокацій в матеріалах. Бар'єри першого та другого роду	259
3.2. Діаграми умовних і дійсних напружень	266
3.3. Діаграма розтягування	267
3.4. Основні механічні характеристики матеріалу	271
3.5. Вплив температури і чинника часу на механічні характеристики матеріалу	278
3.6. Мікромеханізми руйнування матеріалів (приклад виконання НДР)	283
Контрольні запитання до розділів 3.1.–3.6.	302
3.7. Повзучість, методи опору повзучості	303
3.8. Холодна, «тепла», гаряча деформації та їх призначення	307
Контрольні запитання до розділів 3.7.–3.8.	313
4. Надтверді матеріали	318
4.1. Електрокорунд	318
4.2. Оксид цирконію	318
4.3. Карборунд, муассаніт, карбід кремнію	319
4.4. Карбід бору	320
4.5. Ельбор, борозон	320
4.6. Диборид ренію	321
4.7. Алмаз	322
4.8. Синтетичні алмази	323

Контрольні запитання до розділів 4.1.–4.8.	325
5. Композиційні матеріали (композити)	330
5.1. Композиційні матеріали – матеріали майбутнього	330
5.2. Типи композиційних матеріалів	331
5.2.1. Композиційні матеріали з металевою матрицею	331
5.2.2. Композиційні матеріали з неметалічною матрицею	331
5.2.3. Поліматричні композиційні матеріали	332
Контрольні запитання до розділів 5.1.–5.2.	338
5.3. Класифікація композиційних матеріалів	341
5.3.1. Волокнисті композиційні матеріали	341
5.3.2. Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали	344
5.3.3. Скловолонити	345
5.3.4. Карбоволонити	346
5.3.5. Карбоволонити з вуглецевою матрицею	347
5.3.6. Бороволонити	349
5.3.7. Органоволонити	350
Контрольні запитання до розділу 5.3.	351
5.4. Економічна ефективність застосування композиційних матеріалів	355
5.5. Радіаційна обробка композиційних матеріалів діє на їх структуру і властивості	356
5.6. Механіка руйнування композитних матеріалів	358
5.6.1. Фрактальний аналіз поверхні циклічного руйнування матеріалів	359
5.6.2. Молекулярні композити	368
5.7. Металіди	372
5.8. Інтерметаліди	374
5.8.1. Властивості інтерметалідів	386
Контрольні запитання до розділів 5.4.–5.7.	388
6. Комплекси металів та їх застосування	395
6.1. Основні поняття	395
6.2. Застосування комплексонів в нафтовій і газовій промисловості	398
6.2.1. Інгібування солевідкладення	398
6.2.2. Використання комплексонів при сумісній здобичі, промисловому зборі, транспортуванні і підготовці різносортних нафт	409

6.2.3. Використання комплексонів в технологічних процесах буріння і кріплення нафтових і газових свердловин	411
Контрольні запитання до розділів 6.1.–6.2.	416
6.3. Хімічне очищення теплоенергетичного устаткування і стабілізаційна обробка води в замкнутих системах охолодження	421
6.3.1. Відмивання теплообмінного устаткування	423
6.3.2. Стабілізаційна обробка замкнутих водооборотних систем охолодження	433
Контрольні запитання до розділу 6.3.	439
6.4. Застосування комплексонів і комплексонатів металів в сільському господарстві	443
6.4.1. Роль біметалів в розвитку рослин і тварин	445
6.4.2. Застосування комплексонів і комплексонатів біметалів в рослинництві	447
6.4.3. Використання комплексонів як модифікаторів макродобрих	459
6.4.4. Застосування комплексонатів біметалів в тваринництві	461
6.5. Застосування комплексонів в харчовій промисловості	463
6.6. Застосування комплексонів у медицині	466
6.6.1. Комплекси-антидоти, які застосовують при отруєннях токсичними і радіоактивними металами	469
6.6.2. Комплекси – регулятори обміну кальцію в організмі	471
6.6.3. Антивірусна і бактерицидна активність комплексонів	475
6.6.4. Застосування комплексонів при онкологічних захворюваннях	476
6.6.5. Антиалергічна активність комплексонів	478
6.6.6. Діагностика різних захворювань за допомогою препаратів, що містять комплекси	478
6.6.7. Інші області застосування комплексонів у медицині	481
6.7. Екологічні аспекти застосування комплексонів	481
6.8. Полімери для сорбції на основі комплексу НТФ і оксигідратів залізу	484

Контрольні запитання до розділів 6.4.–6.8.	491
7. Пластмаси	497
7.1. Термопластичні пластмаси	497
7.2. Неполлярні термопластичні пластмаси	497
7.3. Поллярні термопластичні пластмаси	498
7.4. Термостійкі пластики	500
7.5. Термопласти з наповнювачами	501
7.6. Термореактивні пластмаси	502
7.7. Газонаповнені пластмаси	504
Контрольні запитання до розділу 7.	504
Література	511

Вступ

Навчальний посібник для курсу «Нові матеріали та речовини» базується на пройденому матеріалі, починаючи з першого курсу. Це фундаментальні дисципліни: фізика, хімія, де в рамках класичних дисциплін вивчали розділи з матеріалознавства (чорні та кольорові метали, сплави, пластмаси і тощо). На завершальному етапі пройдено курс «Фізичне матеріалознавство». В цьому курсі наголошено про нові напрямки фізичного матеріалознавства, фулерени як нові сполуки вуглецю, вуглецеві нанотрубки, аморфні металеві сплави, фрактальні структури і речовини, рідкі кристали, рідкі кристали в біології. Але курс «Нові матеріали та речовини» охоплює багато сучасних матеріалів з унікальними властивостями: матеріали з пам'яттю, квазі- та нанокристалічні, сегнетоелектричні тощо [1].

Нанотехнології відкривають нові шляхи отримання нових матеріалів на основі вже існуючих. Наприклад, відомі матеріали перетворюються у матеріали з іншими властивостями. Чим менша структура зерен, тим більше позитивних ефектів знаходять матеріалознавці під час досліджень і розробки нових технологій, пов'язаних з отриманням напівпровідників, каталізаторів, комплексонів тощо. Наприклад, гранули (зерна) міді розміром до 6 нм мають в 5 разів вищу твердість, ніж звичайна мідь; напівпровідник селенід кадмію (CdS) може прийняти будь-яке забарвлення спектру залежно від керованих за розмірами його гранул.

З'явилося нове уявлення про молекулярні технології, і очікуються подальші великі «прориви» в технології матеріалів, що дозволяють у майбутньому створювати їх «поатомно» – атом за атомом. Особливо це важливо для медицини і багатьох галузей виробництва. Всі ці зміни сприяють появі нових суміжних галузей виробництва, нової економічної стратегії розвитку держав, де створюються нові матеріали, конкурентоздатні на світовому ринку. Відомо, що зараз 1 грам фулеренів коштує 100 доларів США, внаслідок рідкості та специфічності його виробництва.

В той же час 1 грам нанотрубок коштує декілька сот доларів США. З цих нанотрубок, що мають розвинуту поверхню ($500 \text{ м}^2/\text{г}$), міцність і надпровідність, мріють зробити «космічний ліфт», де головним компонентом всієї конструкції буде надміцний кабель довжиною в 100 тисяч кілометрів.

Нещодавно було відкрито явище «гігантського» магнітоопору в різних твердотільних середовищах. На їх основі очікується створення «довільно (random) розподіленої пам'яті» на жорстких дисках з густиною запису порядку $10^{11} \dots 10^{12}$ біт/мм², що значно змінить вигляд багатьох видів електронної продукції на світовому ринку. І той, хто першим захопить відповідну нішу на світовому ринку, той миттєво підніме свою економіку.

На сьогодні ця сфера знання розвивається подібно вибуху. Наприклад, у 2004 р. Андрій К. Гейм і Костянтин С. Новосьолов вперше отримали графен – кристал вуглецю товщиною в один атом. За це вони в 2010 р. стали лауреатами Нобелівської премії. Нова стабільна наноструктура, що нагадує бджолині стільники вже знайшла застосування у різних електронних приладах. Так, група дослідників з Університету Райса (Rice University) спільно із колегами з Каліфорнійського університету (University of California) вже розробили підсилювач на основі лише одного графенового транзистора, що може переключатися між трьома режимами за допомогою лише керуючої напруги. Нобелівські лауреати створили надтонкий діелектрик фторографен – модифікацію графену, подібну тефлону.

Найближчим часом графен може замінити кремнієві мікросіпи. Тобто, новий матеріал відкриває глобальні перспективи в комп'ютерній техніці та медицині.

Тому мета навчального посібника доповнити знання спеціалістів з матеріалознавства сучасними досягненнями вчених зі всього світу.

У першій частині навчального посібника розглянуто традиційні матеріали, що можуть змінювати свої властивості за допомогою нових технологій, легування сплавів, фізико-хімічного впливу тощо. Перша частина завершується розглядом комплексонів і комплексонатів металів, що на рівні мікро- і наночастинок використовують у різних галузях народного господарства: від відмивки та інгібування солей відкладень теплообмінних поверхонь парових казанів, турбін, теплообмінників, нафтогазового устаткування і свердловин тощо, до використання у сільському господарстві для розвитку рослин і тварин як мікродобрив і біометалів (або живих металів), а також у харчовій промисловості, медицині та для захисту екології.

Друга частина присвячується сегнетоматеріалам. Це матеріали для виготовлення надчутливих приладів нічного бачення, виявлення трубопроводів різного призначення в землі, а також слідів біологіч-

них істот, тощо. У другій частині навчального посібника також розглянуто сегнетоелектрики-напівпровідники, п'єзоматеріали тощо.

У третій частині навчального посібника розглянуто сучасні методи синтезу нанокристалічних порошків і отримання компактних нанокристалічних матеріалів із новими властивостями.

Четверта частина навчального посібника присвячується унікальним матеріалам, прогнозуванню та моделюванню властивостей нових матеріалів і речовин.

Згідно навчальної програми курс «Нові речовини та матеріали» розрахований на 108 годин, у тому числі 54 години лекцій, а решта – самостійна робота студентів, що й охоплює всі чотири частини навчального посібника разом.

1. МІЦНІСТЬ, ПРУЖНІСТЬ ТА ЕФЕКТ ПАМ'ЯТІ

1.1. Міцність (у фізиці та матеріалознавстві) матеріалів

Міцність – властивість матеріалу чинити опір руйнуванню під дією внутрішніх напружень, що виникають від зовнішніх сил, отже, це – властивість конструкції виконувати призначення, не руйнуючись заданий час.

Міцність розділяють на статичну, під дією постійних навантажень, динамічну і втомну (витривалість), таку, що має місце при дії циклічних змінних навантажень.

1.1.1. Кількісний розгляд

У даний час при розрахунку на міцність використовують як розрахунок по напруженням, що допускаються, так і розрахунок по числу циклів навантаження, що допускається. Основні рівняння розрахунку по напруженням, що допускаються:

$$\sigma \leq [\sigma] \quad \text{і} \quad \tau \leq [\tau],$$

де σ і τ – найбільші розрахункові нормальні та дотичні напруження, відповідно; $[\sigma]$ і $[\tau]$ – нормальні та дотичні напруження, що допускаються, безпечні для міцності деталі.

1.1.2. Прикладне впровадження

Забезпечення міцності машин і апаратів здійснюється таким чином. На стадії їх проектування розробляється розрахункова або експериментальна оцінка можливості розвитку в несучих елементах, проєктованих конструкцій процесів руйнувань різних типів: втомного, крихкого, квазістатичного, руйнування унаслідок повзучості матеріалу, корозії, зносу в процесі експлуатації тощо. При цьому мають бути розглянуті всі можливі в умовах експлуатації конструкції відомі на даний момент механізми руйнування матеріалу, з якого виконані її елементи, що несуть. Для новостворюваного класу машин або апаратів вказані механізми руйнування виявляються на стадії науково-дослідного циклу проектування. З кожним з таких механізмів

руйнування зв'язується певний критерій міцності та або інша характеристика фізичного стану матеріалу елементів машин і апаратів, що визначається розрахунковим або експериментальним шляхом. Для кожного з критеріїв міцності матеріалу конструкції експериментально встановлюються його граничні значення. По граничних значеннях далі визначаються значення цих критеріїв, що допускаються. Останні визначаються, як правило, шляхом ділення граничних значень критерію міцності на відповідний коефіцієнт запасу міцності. Значення коефіцієнтів запасу міцності призначаються на основі досвіду експлуатації з врахуванням міри відповідальності спроектованої конструкції, розрахункового терміну її експлуатації та можливих наслідків її руйнування.

Значення коефіцієнтів запасу міцності для різних механізмів руйнування різні. При розрахунку по напруженнях, що допускаються, вони змінюються, як правило, у діапазоні значень від 1,05 (при забезпеченні міцності елементів літальних апаратів, що мають короткий життєвий цикл і не призначених для транспортування людей) до 6 (при забезпеченні міцності тросів, що використовуються в конструкціях пасажирських ліфтів). При розрахунку по числу циклів навантаження, що допускається, можуть використовуватися істотно великі значення цих коефіцієнтів. Розрахунок найбільш відповідальних і енергонасичених конструкцій машин і апаратів регламентується галузевими нормами і стандартами. З накопиченням досвіду експлуатації, розвитком методів дослідження фізичного стану конструкцій і вдосконаленням методів забезпечення міцності ці норми і стандарти періодично передивляються.

1.1.3. Руйнування

Крихке і в'язке руйнування мають різні види зруйнованої поверхні. Характер дефектів дає поняття, якого роду руйнування має місце. При крихкому руйнуванні поверхня надломлена. При в'язкому руйнуванні поверхня натягнута (в'язке руйнування).

В'язкість руйнування – це відносне підвищення розтягуючого напруження в гирлі тріщини під час переходу її від стабільної до нестабільної стадії зростання [2].

В'язкість руйнування тісно пов'язано з показниками міцності матеріалу. Збільшення міцності супроводжується зниженням плас-

тичності та в'язкості руйнування. Це пояснюється тим, що у високоміцних матеріалів мала енергія, що поглинається при руйнуванні, рівень якої визначається величиною пластичної деформації у вершині тріщини. Для високоміцних матеріалів ефект збільшення міцності істотно перекривається зниженням пластичності, внаслідок чого в'язкість руйнування зменшується. Матеріали середньої та низької міцності при кімнатній температурі зазвичай мають вищі значення, ніж високоміцні. З пониженням температури міцність зростає і за певних умов поведінка матеріалу середньої та низької міцності стає такою ж, як у високоміцного матеріалу при кімнатній температурі. При низьких температурах випробування в'язкості руйнування можна проводити на зразках менших розмірів.

Основні види руйнування.

В'язке руйнування. Руйнування пластичного матеріалу настає при його навантаженні з перевищенням межі пружності. Металевий матеріал переходить у стан пластичної деформації (текучість), що призводить до так званого в'язкого руйнування. Руйнування такого роду може викликати надмірні напруження розтягування, стискування і зрушення.

Крихке руйнування. До крихкого руйнування схильні конструкції з металевих матеріалів із обмеженою пластичністю унаслідок швидкого поширення в них тріщин. Виникають же тріщини зазвичай у локальних зонах високої концентрації напружень. Щоб уникнути відмов такого роду необхідно використовувати досить пластичні металеві матеріали та проектувати конструкції так, щоб в них не було зон концентрації напружень.

Сталі мають так звану *температуру переходу*, нижче за яку вони втрачають пластичність і стають схильними до крихкого руйнування. Температура переходу не однакова для різних легированих сталей, а для сталі одного складу залежить від розмірів зерен. Температуру переходу необхідно враховувати при проектуванні сталевих конструкцій, які можуть експлуатуватися в умовах зниженої температури. Одним із разючих прикладів крихкого руйнування, викликаного низькою температурою довкілля, було розколювання надвое зварних корпусів морських судів у плаванні через Північну Атлантику під час Другої світової війни.

У клепаних корпусах тріщина не виходить за межі того листа, де вона виникла; у зварних же – поширюється по всій конструкції.

Втомне руйнування. Руйнування, часто з напруженням, вимірюваним місяцями і навіть роками, може викликати навантаження конструкції, що багато разів повторюється, напруженнями, які лежать значно нижче за межею міцності матеріалу. Руйнування такого типу називається втомним. Втомні тріщини часто зароджуються на малих дефектах структури металу, таких, як чужорідні включення; їх зазвичай можна виявити методами рентгенівського або ультразвукового контролю, перш ніж вони приймуть небезпечні розміри.

1.1.4. Особливі види руйнування

Повзучість. Таке поступове нагромаджуване пошкодження, що закінчується руйнуванням, може бути викликане пластичною течією при підвищеній температурі в умовах напружень, далеко не досягаючих межі текучості. Перебіг матеріалу, напруженого при підвищеній температурі, називається повзучістю.

Корозійне розтріскування. Після холодної обробки металевих матеріалів в них можуть зберегтися залишкові внутрішні напруження, близькі до межі міцності. Багато металів у таких умовах руйнуються при дії на них тих або інших кородуючих агентів. У результаті локалізованого корозійного роз'їдання виникають поверхневі жолобки, які можуть розвиватися в тріщини, що поширюються по кордонах зерен (міжкристалічна корозія).

Корозія. Поступове пошкодження і руйнування конструкцій можуть бути викликані розчиненням і окисленням металу в агресивному середовищі.

Інші причини руйнування. У новому вигляді техніки, особливо авіакосмічної, металеві конструкції працюють в умовах, що нерідко призводять до пошкоджень і відмов нових типів. Наприклад, високошвидкісні потоки високотемпературних газів із твердими частинками можуть викликати сильну ерозію поверхні конструкції (рис. 1.1). Ядерне випромінювання при великих поглинених дозах теж погіршує характеристики та знижує міцність металів.



Рис. 1.1. Мікромеханізми руйнування матеріалів

Механікою руйнування називають ту гілку науки про міцність твердих тіл (конструкцій), в якій вивчаються закономірності утворення і розвитку тріщин. Її метою є з'ясування зв'язку між навантаженнями і руйнуванням, точніше, визначення залежності процесу руйнування тіла від історії його навантаження, механічних властивостей матеріалу, з якого воно побудоване, його геометричних характеристик та інших чинників, таких як температура, контакт із зовнішнім середовищем і так далі

Прогнозування міцності машин і споруд пов'язане з вирішенням трьох проблем: визначенням зовнішніх сил, розрахунком напруженого стану і нормуванням напружень, що допускаються. Перші дві проблеми, як правило, вирішуються в рамках класичних моделей механіки суцільних середовищ і конструкцій. Розвиток математичних методів і вдосконалення ЕОМ відкрили нові можливості в цій області механіки, що дозволяють у великій мірі задовольнити запити практики. Було б, проте, наївно думати, що кращі обчислювальні машини і кращі програми здатні гарантувати міцність незалежно від істотного прогресу в проблемі нормування напружень, що допускаються.

У літературі, присвяченій питанням міцності, цій проблемі довгий час приділялося відносно мало місця не тому, що вона менш важлива, чим дві інші, а через неможливості її рішення лише на основі класичних представлень механіки суцільних середовищ. Критерії міцності формувалися як деякі правдоподібні екстраполяції результатів окремих експериментів на довільний напружений стан.

В останні десятиліття положення змінилося. На зміну угоді (що об'єктивно виходило з вказаних критеріїв), за якою короткочасна міц-

ність матеріалу у складі конструкції повністю визначається напруженим станом, а руйнування є миттєвим актом, прийшло уявлення про руйнування як процес, що по суті починається з моменту «народження» матеріалу. В результаті проблема нормування напружень, що допускаються, виросла в самостійний розгалужений науковий напрям і вийшла на перший план.

Початок сучасної теорії руйнування покладений в 20-х роках нашого століття, коли стала зрозумілою фундаментальна роль тріщин у зниженні міцності твердих тіл (А. Гриффітс, 1920 р.) і введення константа, що отримала згодом назву «В'язкість руйнування» (у сучасній літературі поширеніший термін «тріщиностійкість»). Роль поверхневих тріщиноподібних дефектів яскраво виявилася у відомих дослідках А.Ф. Іоффе (1924 р.) з кристалами кам'яної солі. Приблизно тоді ж було намічено шлях обліку експлуатаційного розпушування твердих тіл, що призвело до створення лінійної теорії накопичення пошкоджень (А. Пальмгрен, 1924 р.). Майже в той же час були передбачені, а потім виявлені експериментально лінійні дефекти структури кристалічних решіток – дислокації (поняття дислокації в математичній теорії пружності введене В. Вольтерром на початку нашого століття). З'ясувався їх фундаментальний зв'язок із процесами пластичної деформації твердих тіл – кристалів і полікристалів, а отже, – і з процесами розпушування та руйнування. Так виник новий розділ фізики твердого тіла – теорія дислокацій, що швидко розрослася в кінці 40-х років. На підставі теоретичних міркувань і дослідів вдалося з'ясувати властивості окремих дислокацій та їх систем, відтворити загальну картину взаємодії дислокацій між собою та з іншими дефектами кристалічних решіток. Проте ці взаємодії настільки складні, що статистичний їх опис у найближчому майбутньому представляється нереальним. Це відноситься до побудови теорії пластичності і, тим більше, теорії руйнування.

При уявній простоті руйнування його механізм дуже складний і охоплює величезну область на шкалі розмірів. Починається воно в атомних масштабах, а завершується візуально спостережуваним. Взаємодія процесів, що проходять на різних масштабних рівнях структури тіла, призводить до ефектів, що не виявляються в класичних моделях, і це виділяє механіку руйнування як самостійний розділ фізики і механіки твердого тіла.

Якщо зараз (а також, поза сумнівом, і в найближчому майбутньому) не можна побудувати теорію непружної деформації та руйнування методами фізики твердого тіла, то доводиться вдаватися до феноменологічного методу і до створення відповідних моделей механіки суцільних або дискретних середовищ.

Історія фізики показує, що зазвичай теорії статистичної природи спочатку проходять феноменологічну стадію розвитку і лише потім стають достовірно статистичними.

Прикладна значущість механіки руйнування визначається можливістю (у тих або інших реальних умовах) значного пониження критичних рівнів зусиль і енергії руйнування, порівняно з виміряними при стандартних випробуваннях матеріалів. Така можливість виникає під впливом дефектів і поверхнево-активних середовищ.

У забезпеченні міцності машин і конструкцій завдання механіки руйнування – вказати причини, що призводять до зниження міцності, методи їх нейтралізації, методи контролю матеріалів у процесі виготовлення, приймання і експлуатації у складі конструкцій, методи прогнозування міцності матеріалів з макроскопічними дефектами. Механіка руйнування дає також ключ до раціонального конструювання матеріалів – шаруватих, армованих, неоднорідних, таких, що мають підвищений опір до поширення тріщин. Втім, додатки механіки руйнування цим не обмежуються. В інших ситуаціях, скажімо, при навмисному руйнуванні (різання, пробиття, розробка корисних копалин, проводка судів в кригах та ін.), її метою є пониження енергії та зусиль руйнування. Все більшу роль починає відігравати механіка руйнування в сейсмології, біомеханіці та інших областях.

Механіка руйнування зважаючи на обширність охоплюваного нею кола питань і великої практичної важливості залучила величезну армію дослідників і в цілому стала носити, якщо так можна виразитися, індустріальний характер. У цій книзі автори вимушені обмежитися оглядом лише деяких її основних ідей і досягнень. Детальніше освітлення чинників і результатів механіки руйнування, а також відповідні бібліографічні посилання можна знайти в численних монографіях і оглядах.

1.1.5. Накопичення пошкоджень і виникнення тріщин

Вирішальну роль в процесі руйнування грають мікронапруження, які є у всіх твердих тілах, і особливо – в полікристалах. Їх першопричиною є мікронеоднорідність і мікроанізотропія структури твердих тіл. Великий вплив на поле мікронапружень створює всяка деформація, особливо пластична. Остання розвивається, як відомо, переважно у площинах ковзання, велика ж частина об'єму тіла і за межею текучості продовжує працювати пружно. Нерівномірність пластичної деформації призводить до розвитку нерівномірних полів мікродеформацій і мікронапружень турбулентного характеру.

Експериментальне порівняння роботи, що витрачається на пластичну деформацію, з тепловою енергією, що виділяється при цьому, показує, що пружна енергія мікродеформацій не лише порівняна за величиною з пружною енергією усереднених деформацій, а й при досить розвиненій пластичності може перевищувати її. Звідси можна скласти уявлення про значущість мікродеформацій і відповідних до них мікронапружень, які, будучи локалізованими, можуть досягати рівня теоретичної міцності. Наявність настільки сильних концентраторів енергії сприяє утворенню мікротріщин, число і розміри яких при продовженні пластичної деформації зростають. Цей процес накопичення пошкоджень – процес пластичного розпушування – є першою стадією руйнування.

Фундаментальне для механіки руйнування питання – виникнення тріщин (вони можуть виникати як у процесі експлуатації матеріалу, так і при його виготовленні). Зокрема, в яких умовах вперше з'являється тріщина і який її початковий розмір? При утворенні тріщин, а також при можливому (на мікрорівні) її частковому «заліку» долається енергетичний бар'єр, що створюється міжатомною взаємодією. Модель суцільного середовища погано пристосована для опису подібних процесів, і останнім часом для цього використовується чисельне моделювання деформації ґрат («молекулярна динаміка», «атомістика руйнування»). Проте принципове трактування процесу утворення тріщин в атомних ґратах було дано вже давно: тріщина виникає в результаті втрати стійкості тривіальної форми рівноважної деформації (що відповідає «суцільному» тілу) і переходу до нетривіальної рівноважної форми (що відповідає тілу з тріщиною – порожнині), відокремленої від первинного стану енергетичним бар'єром. Якщо на подолан-

ня енергетичного бар'єру витрачається енергія мікронапружень, то слід вважати, що за підтримку виникаючої тріщини у розкритому стані відповідає усереднене напруження. При цьому мінімальна довжина тріщини, що розвивається в «суцільному» тілі, виявляється прямо пов'язаною із рівнем напруження: чим менші їх середні значення, тим більше мінімальна довжина тріщини і тим менш ймовірне, отже, її виникнення.

Загалом, утворення початкової тріщини регулюється двома чинниками (за інших фіксованих умов): усередненим напруженням, що визначає мінімальний енергетичний бар'єр, після подолання якого може виникнути тріщина, і накопиченою енергією мікронапружень, область концентрації яких має бути достатньою для подолання вказаного бар'єру.

Подальше зростання тріщини полегшується тим, що вона створює концентрацію напружень у свого краю, причому не лише при розтягуванні, а й при стискуванні тіла. Так, розвиток гряди торосів у кригах, по Р.В. Гольдштейну і Н.М. Осипенко, – є поширенням тріщини стискування. Концентрація напружень на краю тріщини, з одного боку, підсилює пластичне розпушування перед тріщиною, а з іншого – дозволяє тріщині з її поширенням черпати енергію пружної деформації тіла з області, розмір якої пропорційний розміру тріщини.

Перехід до другого, завершального етапу руйнування – поширення «магістральної» тріщини – відбувається на тлі утворення безлічі тріщин, при взаємодії яких їх одночасне зростання стає нестійким – для всіх не вистачає енергії. Розвиток деяких тріщин пригнічується, інші продовжують зростати доти, доки розвантажуючий вплив однієї, найбільш швидко зростаючої тріщини не зупинить останні (рис. 1.2).

Як видно, основною тенденцією в процесі «пружна деформація – пластична течія – розпушування – утворення мікротріщин – їх зростання – становлення магістральної тріщини» є локалізація деформацій. На зміну рівномірній пружній деформації приходить її концентрація поблизу окремих поверхонь, а потім і на одній поверхні, що розділяє тіло на дві частини (рис. 1.2). Ця тенденція характерна для деформації не лише конструкційних матеріалів, й гірських порід, сипких середовищ, руйнування крихких матеріалів.



Рис. 1.2. Крихке руйнування сталього сосуду від внутрішнього тиску

Подальший прогрес механіки руйнування, як представляється, тісно пов'язаний із розробкою таких моделей механіки твердого тіла, що деформується, в яких виявлялася б належним чином вказана тенденція.

Роль і тимчасова протяжність першої стадії руйнування можуть бути різними. При руйнуванні крихких матеріалів нею можна нехтувати, міцність тіла визначається в цьому випадку початковими дефектами, які, звичайно, можуть збільшуватися, в основному, поблизу поверхні тіла під дією доквілля і залишкових напружень. Але для таких видів руйнування, як втомне або викликане повзучістю, стадія накопичення пошкоджень може виявитися основною.

1.1.6. Критерії зростання тріщин

Для того, щоб сформулювати думку про стійкість тріщини, тобто про те, чи буде вона поширюватися в тих або інших умовах, необхідно розв'язати задачу про деформацію пружного (пружнопластичного, в'язкопружного) тіла з тріщиною – знайти, як розподіляється напруження з наближенням до краю тріщини. Потім використовується критерій розв'язку, що дозволяє судити про можливість зростання тріщини. Таким чином, на відміну від класичних критеріїв руйнування, вживаних до однорідного тіла, в теорії тріщин введення критерію відсувається на інший масштабний рівень, він використовується із

врахуванням конкретних макроскопічних дефектів. При цьому, зрозуміло, і сам критерій видозмінюється (звичайні критерії міцності, базовані на порівнянні напруження або деформацій з деякими критичними їх значеннями, для тіла з тріщинами не працюють, оскільки напруження і деформації на краю тріщини в суцільному середовищі нескінченні). Цікаво простежити за розвитком уявлень про критерії руйнування. Спочатку це – класичні теорії міцності, що нормують деякі функції інваріантів напруження (або деформацій). Потім теорії, що враховують характер руйнування (відриви або зрушення) і вплив на кордони відповідних областей температури і швидкості навантаження. Далі було усвідомлено, що за наявності концентраторів і великої змінності поля напружень нормування міцності повинне ґрунтуватися на обліку не лише рівня напруження, але і з градієнтів. Подібні міркування знайшли певніше втілення в «силових» критеріях – нормуванні так званих коефіцієнтів інтенсивності напруження в тілах із тріщинами. Відзначимо, що визнання ролі градієнтів напружень по суті означало перехід від уявлення про локальність взаємодії в суцільному матеріалі до необхідності обліку впливу дискретності матеріалу.

Проте вказані критерії виявилися недостатньо універсальними. Послідовний облік дискретності призвів до критерію, що нормує силу, яка «розтягує» міжатомний зв'язок (або що нормує відповідну деформацію). Таким чином, були сформульовані критерії, базовані на усереднюванні поля напружень (або деформацій) по деякому об'єму, які враховують тим самим, що модель суцільного середовища – дискретна ідеалізація (Розвиток уявлень про критерії руйнування, звичайно, не відміняє класичне нормування напружень у тих випадках, коли їх градієнти не дуже великі. При цьому критерій, що нормує усереднені напруження, зважаючи на точку області усереднювання природним чином переходить у класичний).

Залишаючись в рамках лінійної теорії пружності, ми вимушені задовольнятися критерієм, адекватним даній теорії, тобто заснованим на тому або іншому способі нормування напружень, деформацій або енергії деформацій – тих параметрів станів пружного тіла, які визначаються цією теорією.

А. Гріффітс ввів критерій, заснований на обліку поверхневої енергії. У критерії Гріффітса енергія, необхідна для зростання тріщини, ототожнюється з поверхневою. У зв'язку з цим вважається, якщо енергія, яка вивільняється при можливому зростанні тріщини, менше

енергії, необхідної для утворення нових поверхонь, то в таких умовах тріщина зростати не може. Інакше вона отримує тенденцію до зростання.

Це твердження можна розглядати також як формулювання нової моделі пружного тіла: у той, що визначає її пружний потенціал окрім енергії деформації включена енергія, зосереджена на поверхнях, що обмежують суцільне середовище. Такі поверхні, за припущенням, можуть лише зростати, але не зникати, внаслідок чого поверхнева енергія виявляється безповоротною. При цьому стан тіла визначається не лише його деформацією, а й вказаними поверхнями. Забороняючи «розвантаження» відносно останніх, можемо вважати тіло, як і раніше, пружним з усіма витікаючими звідси наслідками, зокрема, для нього справедлива теорема про мінімум повної енергії в стані стійкої рівноваги. Ця модель не потребує ніякого додаткового критерію.

Модель суцільного пружного середовища з поверхневою енергією представляється внутрішньо бездоганною, проте вона недостатньо універсальна. По-перше, вона не допускає виникнення нової тріщини, оскільки здатність відбирати з напруженого пружного тіла енергію його деформації та зосереджувати її на поверхні має лише вже існуюча чимала тріщина. Якщо ж її немає, то руйнування в цій моделі стає неможливим, яким би не був напружений стан тіла. По-друге, подібний принцип модернізації моделі суцільного середовища не можна розповсюдити на тіло пружно-пластичне, оскільки при менш сильних особливостях, характерних для поля напружень у, зростаючої в такому тілі тріщина не здатна створювати поверхневу енергію.

Остання перешкода долається (за пропозицією Дж. Ірвіна і Е. Орована) зазвичай тим, що деталі процесу пластичної деформації на краю тріщини опускаються і замість власне поверхневої енергії вводиться «ефективна поверхнева енергія», що включає всі витрати на просування тріщини, у тому числі і роботу пластичних деформацій в її краю (ефективна поверхнева енергія може бути набагато більша за поверхневу). При цьому тіло пружно-пластичне розглядається як пружне, але таке, що має підвищену поверхневу енергію.

Прийнято вважати такі міркування істотним кроком у розвитку теорії: зняті труднощі обліку пластичних деформацій і одночасно критерій Гріффітса поширений на тіла пружно-пластичні. Не можна, проте, беззастережно погодитися з цією тезою. У критерії Гріффітса фігурує поверхнева енергія, що визначається незалежними дослідями, ве-

личина ж ефективної поверхневої енергії знаходиться з експериментів, що проводяться над тілом з тріщиною, тобто з тих же дослідів, для прогнозування яких призначена теорія. Таким чином, плата за розширення сфери дії енергетичного критерію велика. При цьому відпадає можливість у достатній для практики мірі врахувати наслідки незворотності пластичних деформацій. Залишається невідомим, як залежить ефективна поверхнева енергія від історії навантаження та інших чинників, характеризуючих тіло і процес його попереднього руйнування.

Уникнути цих втрат можна лише за умови прямого обліку пластичних деформацій – включення області пластичності та процесів у ній в завдання для тіла з тріщиною і одночасну зміну або критерію руйнування (наприклад, заміна енергетичного критерію деформаційним), або моделі середовища пружно-пластичності так, щоб в ній враховувалася також і поверхнева енергія.

На цьому шляху отримані важливі для теорії тріщин результати досліджень в рамках моделей, в'язко-пружного і нелінійно-пружного тіл пружно-пластичності, які створюють нелінійну механіку руйнування. Встановлено, зокрема, різке зниження концентрації деформацій на краю тріщини, зростаючої в тілі пружно-пластичності, у порівнянні із випадком навантаження тіла (як пружного, так і пластичного) з фіксованою тріщиною.

Існують різні способи визначення інтенсивності потоку енергії до краю тріщини, зростаючої в пружному тілі. Зокрема, цей потік можна виразити через коефіцієнти інтенсивності напружень, нормування яких складають найбільш споживаний в даний час силовий критерій руйнування.

Енергетичний і силовий критерії не є досить загальними ще й тому, що їх не можна розповсюдити на тіла з кутовими вирізами, не можна використовувати для оцінки міцності суцільного тіла без тріщин та інших концентраторів. Загальний силовий критерій, вільний від вказаного недоліку, заснований на обліку дискретності будови реальних тіл.

Модель суцільного середовища по суті служить довгохвильовим наближенням для реальних тіл із структурою і стає непридатною при дуже великих градієнтах напружень. Руйнування є розривом міжатомних зв'язків і відбувається тоді, коли сили міжатомної взаємодії досягають критичної величини. Таким чином, силовий критерій

слід формулювати не у напруженнях (як в класичних теоріях міцності) і не в коефіцієнтах інтенсивності (як в механіці тріщин), а в силах, що діють на атом. Приблизно ці сили можна знайти з розв'язку континуальної задачі, якщо усереднити напруження в суцільному середовищі по міжатомній відстані або за об'ємом, що доводиться на один атом.

Облік дискретності будови твердого тіла знімає і багато інших труднощів, що виникають у континуальній механіці руйнування. Так, залишаючись у рамках континуальної теорії, не можна відповісти на питання, звідки береться енергія, необхідна для руйнування тіла пружно-пластичності, оскільки потік енергії до краю зростаючої тріщини, характерний для пружного тіла, тут відсутній. Аналіз деформації дискретного середовища показує, що поверхнева енергія створюється за рахунок енергії деформації найближчих до виникаючої тріщини атомних шарів. У континуальній моделі з локальною взаємодією це не можна виявити, оскільки перехід до суцільного середовища відповідає нульовій межі для міжатомної відстані, а отже, і для вказаної енергії деформації.

Випадок тріщини, зростаючої в пружному тілі, особливий. Тут енергія поступає з далеких (за атомними масштабами) областей, і цей потік описується континуальним розв'язком задачі. Того ж типу потік енергії існує і в суцільному тілі пружно-пластичності, але там він, не досягаючи краю тріщини, розсіюється – поглинається при незворотних деформаціях у пластичній області (рис. 1.3).

У літературі можна зустріти також інші критерії руйнування, так або інакше пов'язані з розглянутими. Велике їх число свідчить про ті труднощі, які зазнає механіка руйнування в прагненні зберегти свою єдність. Введення нових критеріїв, їх спеціалізація або, навпаки, універсальність розширюють можливості прогнозування міцності. Проте, не слід покладати надто багато надій на прогрес в теорії лише на основі розвитку критеріїв без вдосконалення моделі тіла, що деформується, прямого обліку великих пластичних деформацій і розпушування, передуючих виникненню і поширенню тріщин, що протікають під їх впливом. Це напрям розвинуто в роботах член-кореспондента РАН С.С. Болотина.

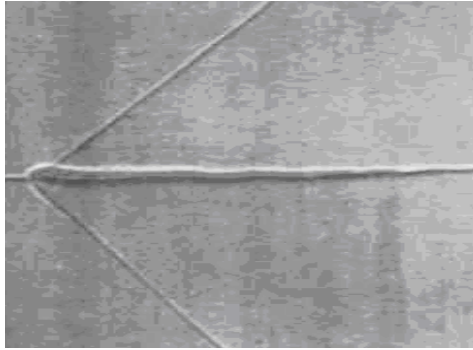


Рис. 1.3. Вузька пластична зона на продовженні тріщини і пластичні «вуса»

1.1.7. Зростання тріщини при циклічному навантаженні

Давно відомо, що матеріали витримують менше навантаження, якщо воно багато разів повторюється. Втома (так називається це явище) обумовлена тим, що в ході циклічного навантаження процес руйнування – накопичення пошкоджень і зростання тріщин, що призводить у результаті до повного руйнування зразка або конструкції, – відбувається при таких напруженнях, при яких у стаціонарному випадку міцність не порушується. Механізм цього процесу пояснюється сильною відмінністю в концентрації деформацій для фіксованої та зростаючої тріщин у тілі пружно-пластичності. Якщо максимальне зовнішнє навантаження в циклі досить велике, аби тріщина почала зростати, і в той же час досить мале, аби тріщина залишалася стійкою, то її довжина при збільшенні навантаження отримає деякий приріст, а зростання тріщини, що знижує концентрацію деформацій в її краю, істотно позначиться на поляганні у пластичної області. При розвантаженні вказаний вплив зростання тріщини значною мірою знімається, внаслідок чого на початку наступного циклу концентрація деформацій знову виявляється чималою і тріщина продовжує розвиватися.

Весь цей процес прослідковується на відносно простій моделі тіла пружно-пластичності з тріщиною. Розглянемо тонку пластину з наскрізною прямолінійною тріщиною, розташованою досить далеко від кордонів пластини. Якщо рівень навантаження, що розтя-

гує пластину перпендикулярний тріщині, не дуже високий, то пластичність виникає лише у вузьких областях на продовженні тріщини. Це виходить як з теоретичного аналізу, так і з експериментів. Відповідна задача зазвичай розглядається як пружна, але з напруженням, обмеженим межею текучості, що позначається лише на граничних умовах. По суті, така постановка відповідає задачі про тріщину, на окремих ділянках якої, що примикають до її країв, діють сили зчеплення, що дорівнюють межі текучості матеріалу (постановка і розв'язок цієї важливої задачі і деякі її узагальнення, істотні для теорії тріщин, пов'язані з іменами Р.І. Баренблатта, Н.Я. Леонова, Ст.Ст. Панасюка, Д. Дагдейла). Насправді, проте, на цих ділянках тріщини немає, там є пластично деформований шар (рис. 1.2).

Дослідження циклічного зростання тріщини в цій моделі призвело до якісно правильного опису процесу при багатоцикловій втомі. Отримані формули, що визначають швидкість росту тріщини (v) залежно від її початкової довжини, числа циклів, рівня напружень, асиметрії циклу, відношення межі текучості (a_T) до модуля пружності (E), а також числа циклів до руйнування. Розрахункові дані близькі до експериментальних (рис. 1.4 і 1.5).

Відмітимо, що звичайна в обширній літературі по багатоцикловій втомі форма представлення результатів експериментів у вигляді залежностей числа циклів навантаження до руйнування і швидкості росту тріщини від коефіцієнта інтенсивності напружень для даної теорії недостатня, оскільки на її виводи істотно впливає відношення a_T/E . Це виявляється, звичайно, і в експериментах. Проте під невиправдано сильним впливом лінійної механіки руйнування, в якій єдиною мірою стану є значення коефіцієнта інтенсивності напруження, велика частина опублікованих експериментальних даних виявилася не повною.

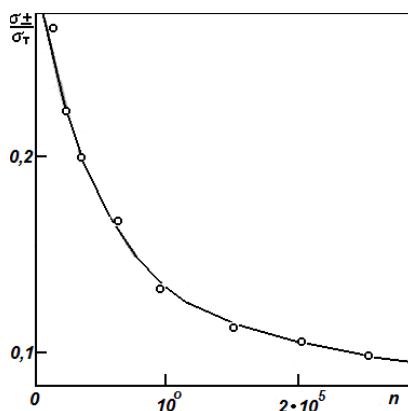


Рис.1.4. Залежність числа циклів до руйнації (n) від рівня напруження при розтягуванні: $\sigma_{\pm} = 1/2(\sigma_{+} - \sigma_{-})$, де σ_{+} і σ_{-} – верхнє і нижнє значення напруження в циклі, σ_T – межа текучості

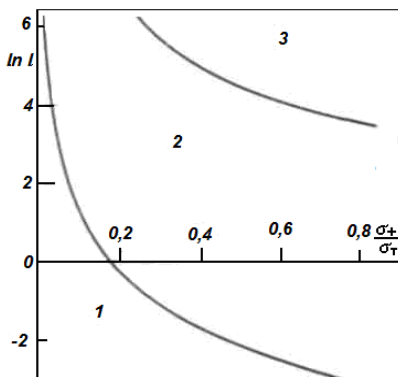


Рис.1.5. Залежність характеру розповсюдження тріщини від її довжини (l , мм) і рівня напруженості і циклі:
1 – тріщина не розповсюджується, 2 – тріщина розповсюджується стійко, 3 – область нестійка (динамічна) до розповсюдження тріщин

1.1.8. Поширення руйнування в пружних середовищах із структурою

Як вже наголошувалося, модель суцільного середовища у багатьох відношеннях виявляється недостатньою при описі руйнування, зокрема при описі потоку енергії, що стікає до краю тріщини, яка поширюється. А. Гріффітс постулював, що весь потік йде на створення поверхневої енергії. Але чи так це насправді, з класичної теорії пружності визначити не можна, не уточнивши модель середовища, тобто його структуру.

В останні декілька років були отримані точні вирішення завдань про поширення руйнування в деяких моделях лінійно-пружних середовищ із структурою: у ґратах (точкові маси взаємодіють між собою за допомогою безінерційних лінійно-пружних зв'язків), в армованому матеріалі (армуючи волокна чинять опір розтягуванню, єднаньне – зрушенню), у середовищі блокової структури (жорсткі блоки сполучені тонкими прошарками). Облік структури дозволяє виявити хвилі, що

відносять частину енергії від краю тріщини, яка поширюється. У одному випадку це можуть бути теплові потоки, в іншому – звукова емісія, в третьому – високочастотні сейсмічні коливання. Параметри цих хвиль і створюваний ними потік енергії істотно залежать від структури середовища і швидкості поширення руйнування. Таким чином, доля енергії, яка стікає до краю тріщини по довгохвильовому наближенню, що витрачається безпосередньо на руйнування (розрив зв'язків), не постійна.

Відношення потоку енергії, що йде на розрив зв'язків (T_0), до загального потоку енергії до краю тріщини (T) залежить від швидкості поширення руйнування (рис. 1.6).

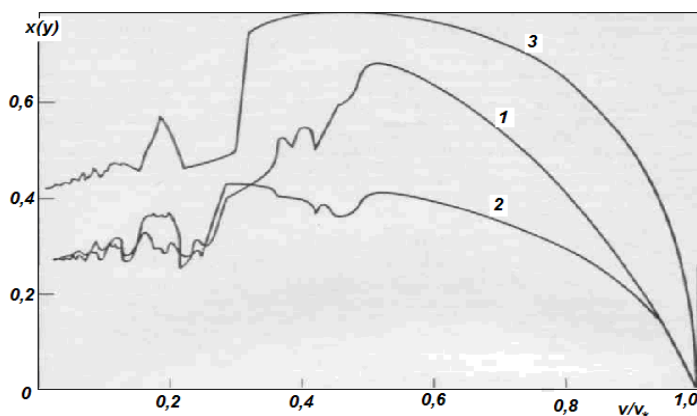


Рис. 1.6. Залежність відношення енергії руйнування зв'язків решітки (T_0) до повної енергії (T), яка поступає до краю розповсюдженної тріщини по довгохвильовому наближенню безперервного середовища без структури, від відношення швидкості зростання тріщини (v) до критичної (v_*):
1 – розтягування по нормалі до тріщини, 2 – зсув перпендикулярно краю тріщини, 3 – зсув паралельно краю тріщини

Подібні залежності мають «глобальний» максимум на швидкості, яка складає приблизно половину критичної (швидкість хвиль Релея для плоскої задачі або швидкість хвиль зрушення – для антиплоскої). З наближенням до критичної швидкості потужність випромінювання необмежено зростає. Встановлений сильний вплив анізотропії на відтік енергії від краю тріщини.

Якщо енергія руйнування не залежить від швидкості росту тріщини, то, маючи рис. 1.5, можна визначити макроскопічний критерій руйнування (енергетичний або силовий) як функцію швидкості росту тріщини.

Формулюючи для армуючого матеріалу критерій поширення тріщини розриву волокон, власне поверхневу енергію можна не брати до уваги, оскільки її внесок дуже малий порівняно з енергією випромінювання, обумовленого структурою. Це дозволяє виразити макроскопічний критерій – ефективну поверхневу енергію – через міцності, пружні та геометричні параметри композиту.

Серед інших явищ, що виявляються при обліку структури, відзначимо принципову можливість поширення тріщин із надкритичною швидкістю, коли енергія, що йде на розрив зв'язків, відбирається лише з найближчих шарів ґрат (потік енергії на макрорівні відсутній). У ґратах існує також можливість підведення до тріщини енергії високочастотних хвиль, що поширюється. Всі ці ефекти, що не мають аналогів у механіці руйнування суцільного середовища, не залежать від розмірів комірки в ґратах. По масштабах макрорівня розміри комірки можуть вважатися дуже малими, але з цього не виходить, що структуру можна не враховувати.

Для діагностики конструкцій або інтерпретації сейсмічних коливань важливі відомості про хвилі, що випромінюються при руйнуванні та таких, що проходять у середовищі із структурою. Дослідивши, як поширюється руйнування в ґратах або в блокових матеріалах, можна встановити основні особливості таких хвиль і діаграми їх спрямованості. Зокрема, були виявлені витікаючі з вершини тріщини, що поширюється, промені, на яких амплітуда коливань (при видаленні від краю тріщини) зменшується істотно повільніше, ніж в інших напрямках. Орієнтація цих променів залежить від швидкості росту тріщини.

У дослідях А. Гріффітса із скляними колбами значення ефективною поверхневої енергії виявилось приблизно в три рази більшими, ніж визначене їм екстраполяцією з прямих дослідів значення поверхневої енергії. Якщо розповсюдити результати, отримані для макроскопічно ізотропних ґрат, для яких $x(0) = 1/3$, на вказані експерименти, то відмінність у рівнях поверхневої енергії, виміряної різними способами, по суті повністю пояснюється.

1.2. Обмеження можливостей підвищення міцності

1.2.1. Міцність твердих тіл

Міцність твердих тіл (M), в широкому сенсі – властивість твердих тіл чинити опір руйнуванню (розділенню на частини), а також незворотній зміні форми (пластичній деформації) внаслідок дії зовнішніх навантажень. У вузькому сенсі – опір руйнуванню.

Залежно від матеріалу, вигляду напруженого стану (розтягування, стискування, вигин і ін.) і умов експлуатації (температура, час дії навантаження і ін.) в техніці прийняті різні характеристики і параметри M (межа текучості, тимчасовий опір, межа втоми і ін.). Руйнування твердого тіла – складний процес, залежний від наведених і багатьох інших чинників, тому технічні параметри M – умовні величини, і не можуть вважатися вичерпними характеристиками.

Фізична природа міцності. M твердих тіл обумовлена, зрештою, силами взаємодії між атомами та іонами, які складають тіло. Ці сили залежать, головним чином, від взаємного розташування атомів. Наприклад, сила взаємодії двох сусідніх атомів (якщо нехтувати впливом довколишніх атомів) залежить лише від відстаней між ними (рис. 1.7). При рівноважній відстані $r_0 \sim 10$ нм ця сила дорівнює нулю. При менших відстанях сила позитивна і атоми відштовхуються, при великих – притягуються.

На критичній відстані r_k сила тяжіння по абсолютній величині максимальна та дорівнює F_m . Наприклад, якщо при розтягуванні циліндричного стержня з поперечним перерізом S_0 сила P , що діє, направлена уздовж його осі, така, що доводиться на дану пару атомів, зовнішня сила перевершує максимальну силу тяжіння F_t , отже останні безперешкодно віддаляються один від одного. Проте, щоб тіло руйнувалося уздовж деякої поверхні, необхідно, аби всі пари атомів, розташовані по обидві сторони від даної поверхні, зазнавали силу, що перевершує F_t . Напруження, що відповідає силі F_t , називається теоретичною міцністю на розрив ($0,1E$, де E – модуль Юнга). Але на практиці спостерігається руйнування (рис. 1.8) при навантаженні P^* , якому відповідає напруження $= P^*/S$, в 100–1000 разів менше σ_p . Розбіжність теоретичної M з дійсною пояснюється неоднорідностями структури тіла (кордони зерен в полікристаліч-

ному матеріалі, сторонні включення та ін.), через яких навантаження P розподіляється нерівномірно по перерізу тіла.

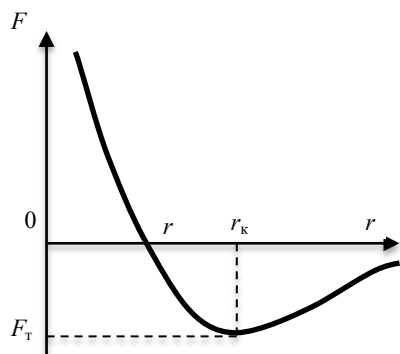


Рис. 1.7. Залежність сили взаємодії двох атомів від відстані між ними.

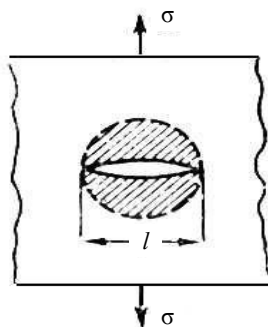


Рис. 1.8. Тріщина Гриффітса. Стрілки вказують напрям розтягання; заштрихована область, в якій знято напруження

1.2.2. Механізм руйнування.

Зародженню мікротріщин при напруженнях нижче σ_p сприяють термічні флуктуації. Якщо на ділянці поверхні S малих розмірів (але що значно перевищує переріз одного атома) локальне напруження виявиться більше критичної відстані r_k , (рис. 1.7), уздовж цього майданчика станеться розрив. Краї розриву розійдуться на відстань, більше r_k , на якому міжатомні сили вже малі, та утворюється тріщина (рис. 1.8). Локальне напруження особливо велике на краю тріщини, що утворилася, де відбувається *концентрація напружень*, причому вони тим більші, чим більше її розмір. Якщо цей розмір більше деякого критичного r_c , на атоми в краю тріщини діє напруження, що перевищує σ_t , і тріщина зростає далі по всьому перерізу тіла з великою швидкістю – настає руйнування. r_c визначається за умови, що звільнена при зростанні тріщини пружна енергія матеріалу покриває витрати енергії на утворення нової поверхні тріщини. Перш ніж зростаюче зовнішнє зусилля досягне необхідної для руйнування величини, окремі групи атомів, особливо ті, що входять до складу дефектів у кристалах,

зазвичай зазнають перебудови, при якій локальні напруження зменшуються. У результаті відбувається незворотна зміна форми тіла – пластична деформація; їй також сприяють термічні флуктуації. Руйнуванню завжди передують більша або менша пластична деформація. Тому при оцінці r_c в енергію має бути включена робота пластичної деформації, яка зазвичай на декілька порядків більше дійсної поверхневої енергії. Якщо пластична деформація велика не лише поблизу поверхні руйнування, а й в об'ємі тіла, то руйнування в'язке. Руйнування без помітних слідів пластичної деформації називається крихким. Характер руйнування виявляється в структурі поверхні зламу, *фрактографією*, що вивчається. У кристалічних тілах крихкому руйнуванню відповідає скол по кристалографічних площинах спайності, в'язкому – злиття мікропорожнеч (на фрактограмах виявляються у вигляді чашок) і ковзання. При низькій температурі руйнування переважно крихке, при високій – в'язке. Температура переходу від в'язкого до крихкого руйнування називається критичною температурою холодноламкості.

Оскільки руйнування є процесом зародження і зростання тріщин, воно характеризується швидкістю або часом τ від моменту додавання навантаження до моменту розриву, тобто довговічністю матеріалу. Дослідження багатьох кристалічних і аморфних тіл показали, що в широкому інтервалі температур T (за абсолютною шкалою) і напружень σ , прикладених до зразка, довговічність при розтягуванні визначається співвідношенням

$$\tau = \tau_0 \exp (U_0 - \sigma V/kT) \quad (1.1)$$

де τ_0 – приблизно рівний періоду теплових коливань атомів в твердому тілі (10^{-12} с), енергія U_0 близька до енергії сублімації матеріалу, активаційний об'єм V складає зазвичай декілька тисяч атомних об'ємів і залежить від структури матеріалу, що сформувалася в процесі попередньої термічної та механічної обробки і під час навантаження, $k = 1,38 \times 10^{-16}$ ерг/град – стала Больцмана.

При низьких температурах довговічність дуже різко падає із зростанням напружень, так що при будь-яких важливих для практики значеннях σ існує майже постійне граничне значення напружень σ_0 , вище за яке зразок руйнується практично миттєво, а нижче – існує необмежено довго. Це значення σ_0 можна вважати межею міцності (див. табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Деякі значення міцності на розтягування σ_0 у кгс/мм²
(1 кгс/мм² = 10 МН/м²)

Матеріали	σ_0	σ_0/E
Графіт (ниткоподібний кристал)	2400	0,024
Сапфір (ниткоподібний кристал)	1500	0,028
Залізо (ниткоподібний кристал)	1300	0,044
Тягнутий дріт з високовуглецевої сталі	420	0,02
Тягнутий дріт з вольфраму	380	0,009
Скловолокно	360	0,035
М'яка сталь	60	0,003
Нейлон	50	

Час T витрачається на чекання термофлуктуаційного зародження мікротріщин і на їх зростання до критичного розміру r_c . Коли до зразка прикладають напруження σ , він деформується спочатку пружно, потім пластично, причому біля структурних неоднорідностей, що були у вихідному стані або виникли при пластичній деформації, виникають великі локальні напруження (у кристалах в головному у загальмованих зрушеннях – скупчень *дислокацій*). У цих місцях зароджуються мікротріщини. Їх концентрація може бути дуже великою (наприклад, в деяких орієнтованих полімерах до 10^{15} тріщин в 1 см³). Проте при цьому їх розміри, визначені масштабом структурних неоднорідностей, значно менші r_c . Тріщини не зростають, і тіло не руйнується, поки випадково, наприклад завдяки послідовному злиттю близько розташованих сусідніх мікротріщин, одна з них не доросте до критичного розміру. Тому при створенні міцних матеріалів слід піклуватися не стільки про те, аби тріщини не зароджувалися, скільки про те, аби вони не зростали.

Випадковий розподіл структурних неоднорідностей за об'ємом зразка, за розмірами і по мірі міцності і випадковий характер термічних флуктуацій наводять до розкиду значень довговічності при випробуваннях однакових зразків при заданих значеннях σ і T . Імовірність зустріти у зразку «слабке» місце тим більше, чим більше його об'єм. Тому M (руйнівне напруження) малих зразків (наприклад, тонких ниток) вище, ніж великих з того ж матеріалу (так званий масштабний ефект). Ділянки з підвищеними напруженнями, де легше зароджу-

ються мікротріщини, зустрічаються частіше у поверхні (виступи, под-
ряпини). Тому поліровка поверхні і захисні покриття підвищують
М. Навпаки, в агресивних середовищах М знижена.

1.2.3. Заходи підвищення міцності матеріалів

При створенні високоміцних матеріалів прагнуть, у першу
чергу, підвищити опір пластичній деформації. У кристалічних тілах
це досягається або за рахунок зниження щільності дефектів (М ни-
ткоподібних кристалів, позбавлених рухливих дислокацій, досягає
теоретичної), або за рахунок граничної великої щільності дислока-
цій у дрібнодисперсному матеріалі. Друга вимога – великий опір
руйнуванню – зводиться до вибору матеріалу з високою теоретич-
ною М. $\sigma_t = 0,1E$. Створюють матеріали з модулем Юнга E , який
перевищує максимальні значення, що зустрічаються в природі. Це
можливо штучно, шляхом вживання високих тисків; проте в цьому
напрямі робляться лише перші кроки. Великі значення σ_t усклад-
нюють зародження мікротріщин. Аби запобігти їх зростанню, мате-
ріал має бути досить пластичним. Тоді у вершини тріщини необ-
хідне для її зростання високе напруження розсмоктується за раху-
нок пластичної деформації. Поєднання високої М і пластичності
досягається у сплавах термомеханічною обробкою, в композитах –
підбором матеріалу волокон і матриці, об'ємної долі та розміру во-
локон. Тріщина, що виникла в міцній (зазвичай, крихкій) фазі спла-
ву або у волокні композиту, зупиняється на кордоні з пластичною
матрицею. Тому важливою характеристикою високоміцних матері-
алів є опір поширенню тріщини, або в'язкість руйнування. При ме-
ханічному подрібненні матеріалів потрібно зниження М. Воно до-
сягається дією поверхнево-активних середовищ (органічні речови-
ни, вода).

1.3. Масштабний ефект

Зупинимося ще на одному з важливих додатків механіки руйну-
вання – виявленні та описі масштабних ефектів. Вводячи критерій
руйнування, ми неминуче вводимо і деякий характерний для даного
матеріалу розмір (рівний, наприклад, відношенню поверхневої енергії

до модуля пружності), який відсутній в класичних моделях пружного і пружнопластичного тіла. З цим розміром пов'язаний масштабний ефект, облік якого необхідний при постановці модельних експериментів і перерахунку їх результатів на натурні умови.

Масштабний ефект може виявлятися по-різному, залежно від конфігурації та напруженого стану тіла або елемента конструкції, з якого тріщина черпає енергію для свого зростання. В деяких випадках масштабний ефект виявляється досить виразний і легко оцінюється. Наприклад, довжина конічної тріщини, що виникає в крихкому тілі під дією круглого (у плані) штамп, за інших рівних умов пропорційна діаметру штамп в ступені $4/3$ (сила тиску штамп пропорційна квадрату його діаметру). Цей теоретичний висновок прекрасно підтверджується експериментом. Та ж ситуація, але в плоскій задачі (для пари плоских тріщин, створюючих клин) призводить до іншого виводу: довжина тріщин пропорційна квадрату ширини штамп. Ще один приклад: критичне значення зовнішнього тиску на шарувату кругову циліндричну оболонку (при якому може статися її розшарування) пропорційне її радіусу.

Вказані виводи виходять безпосередньо з лінійної механіки руйнування. Але можна навести і такі приклади, коли масштабний ефект, що вноситься тріщиною, виразити кількісно набагато складніше. Так, на ефективну поверхневу енергію, а отже, на міцність впливають самоврівноважені залишкові напруження, енергія яких частково вивільняється при зростанні тріщини. Ясно, що щільність енергії (площі тріщини, що доводиться на одиницю приросту), що вивільняється, а значить, і її вплив на міцність залежать від розмірів тіла (із збільшенням розмірів міцність повинна знижуватися, що і виявляється насправді), але які тут кількісні співвідношення, не встановлено. Далі, при визначенні тріщиностійкості матеріалу на лабораторних зразках (тонких пластинах із тріщиною) не вдається дотриматися умови подібності, що дозволило б перенести висновки з таких випробувань на великогабаритні натурні конструкції. Йдеться про те, що, зберігаючи відношення довжини тріщини до товщини пластини, ми не можемо зберегти відношення критичних напружень до межі текучості. За відсутності надійних методів перерахунку доводиться випробовувати натурні конструкції.

Тим часом натурні експерименти пов'язані з серйозною технічною скрутою. Аби уникнути їх, необхідно розвивати методи неліній-

ної механіки руйнування (лінійна тут безсила), що явно враховує пластичні деформації в краю тріщини. Згадувана вище теорія зростання тріщин при циклічному навантаженні дозволяє просунутися в цьому напрямі.

Ми розглянули деякі досягнення і перспективи розвитку механіки руйнування як теоретичної дисципліни. Яка ж її роль на практиці? Із цього приводу можна почути різні думки, які лежать між двома крайніми точками зору. Згідно з однією з них, можливості механіки руйнування як способу прогнозування ресурсу споруд обмежуються лише можливостями методів неруйнівного контролю. Вдосконалення приладів, призначених для виявлення і вимірювання тріщин та інших дефектів в матеріалі конструкцій, у поєднанні з поповненням списку вирішених завдань механіки руйнування і уточненням її критеріїв дозволить, на думку оптимістів, зробити експлуатацію машин і споруд практично безаварійною.

Згідно з протилежною точкою зору, корисність методів механіки руйнування не дуже велика. Йдеться про те, що практично неможливо виявити і виміряти тріщини у важкодоступних конструктивних вузлах споруд і машин, де їх, у першу чергу, і слід чекати. До того ж у рівняннях механіки руйнування практично неможливо врахувати «технологічний шум» – поле мікро- і макродеформацій і напружень, що породжуються технологічними процесами, переважно зварюванням. Технологічний шум носить випадковий характер. Він різний не лише для різних підприємств, а й для різних виконавців. Накладаючись на початкові неоднорідності та пошкодження, наявні в конструкційних матеріалах вже при постачанні їх виготовлювачем, він ще більше ускладнює оцінку опірності матеріалу крихкому руйнуванню. Взаємодія неоднорідностей і дефектів із тріщинами може вирішальним чином впливати на розвиток останніх, прискорюючи їх зростання або, навпаки, його блокуючи. Внаслідок цього руйнування нерідко відбувається зовсім не там, де передбачає теорія, витікаючи у своїх розрахунках з детермінованого поля напружень.

Проте в наведених міркуваннях оптимістів і песимістів механіка руйнування розглядається лише як математичний апарат, призначений для створення розрахункових методик. Тим часом механіка руйнування не лише і навіть не стільки спосіб кількісного розрахунку, скільки шлях якісного пізнання складного фізичного процесу. Вона служить для розуміння того, як слід вибирати і конструювати матеріал, як його

випробовувати, як проектувати конструкцію, які вимоги необхідно пред'явити до технології її виготовлення, аби виключити або зменшити вірогідність руйнування. На основі механіки руйнування розробляються методи діагностики і контролю міцності.

У даний час у зв'язку з розвитком обчислювальних засобів усе більше зміцнюється віра у всемогутність розрахунків, у можливість точних кількісних передбачень. Але далеко не завжди ця упевненість виправдана. Все залежить від питомої ваги випадкових чинників, що втручаються в детерміновані процеси. Наприклад, при розрахунку руху небесних тіл він дуже малий. А при довгострокових передбаченнях погоди він, навпаки, вельми великий, і тут народні прикмети, що ґрунтуються на багатолітніх спостереженнях, інколи виявляються точнішими за сучасні теорії.

Прагнення охопити обчисленнями як можна ширший круг питань наявне і свідчить, що діяльність конструкторів зовсім не зводиться до бухгалтерії розрахунків. У її основі лежить не лише наука, але і мистецтво, не лише точне знання, що спирається на числа, але і інтуїція, що спирається на досвід і розуміння. ЕОМ можуть значно прискорити процес проектування, якщо конструктор талановитий, але ніколи не зроблять талановитого конструктора з посередності. А ЕОМ в руках посередності – це страшно! Корисно навести повчальний приклад, що свідчить, наскільки небезпечно формалізувати процес проектування – передати в ньому більше права теоретикові-розраховувачеві, ніж конструктору.

У 20-х роках в Англії проектувався дирижабль R-101. Цей дирижабль був великим рекордом жорсткості системи. Його повний об'єм складав 150 тис. м³, довжина 221 м, діаметр поперечного перерізу по міделю 40,2 м. Основою конструкції дирижабля була величезна просторова ферма, кожен стержень якої у свою чергу був фермою. Простір усередині дирижабля підрозділявся на відсіки, заповнені балонами з підймальним газом.

На відміну від німецьких дирижаблів – цепелінів – в конструкції R-101 було багато новин. Але, мабуть, найголовнішою новиною було прагнення як можна точніше обґрунтувати обводи дирижабля і міцність його форми. У результаті численних лабораторних дослідів кращою визнали форму, аеродинамічні якості якої не перевершено й досі. Розрахунки R-101 очолив відомий фахівець з будівельної механіки Г. Кокс. Він розробив загальний метод розрахунку дирижаблів, згідно

з яким їх треба було перевірити на 144 розрахункових випадках. Міцність цепелінів перевірялася недостатньо. У гонитві за достовірністю розрахунків Г. Кокс зажадав внесення спеціальних змін до конструкції R-101. Найважливішим з них було оригінальне кріплення газових балонів до вузлів ферми. У німецьких дирижаблях жорсткої системи балони щільно прилягали до ферми, балони ж R-101 були поміщені в металеві сітки, кінці яких закріплювалися в абсолютно визначених, передбачених розрахунком вузлах ферми. Це забезпечувало повну відповідність результатів розрахунку напруженням у корпусі дирижабля, тоді як у цепелінів передача тиску від балонів до ферми залишалася поза контролем розраховувача.

Підпорядкувавши думку конструктора зручностям розраховувача, забувши, що проектування – творчість, а не бухгалтерія, Г. Кокс зробив фатальну помилку: корпус R-101 виявився перенавантаженим. Його корисна підймальна сила була помітно нижча, ніж у цепелінів. Додатково газові балони, закріплені лише в декількох фіксованих місцях, мали свободу переміщень і терлися об стрингера ферми, що наводило до витоку газу, тобто до додаткового зниження підйальної сили. Довелося розрізати вже виготовлений корпус R-101 і ввести у нього додатковий циліндровий відсік, подовживши дирижабль. Наслідком цього було не лише збільшення аеродинамічного опору дирижабля, але і погіршення його поворотності та стійкості на курсі, оскільки оперення R-101 (стабілізатори, кермо) не переробили відповідно до подовження корпусу. Тут, ймовірно, зіграло роль те, що задача дирижабля замовникам значно відстала від запланованого терміну, оскільки багато часу було витрачено на проектування.

У свій перший рейс Лондон–Карачі R-101 відправився 4 жовтня 1930 р. Переобтяжений паливом, він йшов на висоті, що не перевершувала його довжину – близько 200 м. Дирижабль мав значний диферент на корму, допомагаючи підймальній силі газу власною аеродинамічною підйальною силою. Через 1,5 години після початку польоту, коли дирижабль знаходився ще над Францією, змінилися рульові, і нова вахта захотіла спробувати, як повітряний корабель слухається керма. R-101 негайно опустив ніс і, «клюнув», вривався в землю і спалахнув. Причиною його загибелі виявилися не помилки у розрахунках (яких, до речі, не було), а неправильні виводи з розрахунків. А головне, – забуття того, що у всякій справі важливі не лише і не стільки цифри, скільки їх тлумачення.

Ми нагадали про трагедію з R-101 тому, що у нашому столітті, схильному «оцифровувати» всяку проблему, придушення інтуїції конструктора авторитетом розрахунків цілком можливо. Цей психологічний чинник – далеко не єдиний серед тих, що можуть впливати на забезпечення міцності споруд. Так, наприклад, ремонт конструкцій проходить зазвичай при набагато менш суворому контролі якості, ніж їх виготовлення. Додатково, довіряється він, як правило, підприємствам з менш досконалим устаткуванням, хоча, здавалося б, повернення в експлуатацію вже частково зношених споруд вимагає більшої ретельності та перевірки. Яскравим наслідком описаної ситуації є загибель американського підводного човна «Трешер» у першому ж післяремонтному плаванні.

Вимагає пильності і обстановка, що складається в будь якій галузі техніки при тривалій безаварійній експлуатації. Легко знаходяться мисливці вичавити з конструкції якомога більше крім того, що було заплановане при тому, що вводять її до ладу. Виникають дуже спокусливі для адміністраторів раціоналізаторські пропозиції, що обіцяють великі матеріальні вигоди. Протистояти їм буває нелегко, оскільки пропоновані спростування не завжди вдається строго довести і доводиться спиратися швидше на інтуїцію, ніж на точні викладення. Результатом описаної ситуації, мабуть, є загибель американського космічного корабля «Челленджер». Безаварійні польоти космічних кораблів типу «Шаттл» протягом декількох років приспала пильність інженерів, керуючих цими польотами. Непомітно для самих себе вони, в прагненні внести до конструкції якісь «удосконаленьня», втратили пильність і перейшли допустимий кордон ризику. У вітчизняній практиці наслідком притуплення пильності зважаючи на тривалу безаварійну експлуатацію виявилася аварія в Чорнобилі.

Таким чином, у загальній проблемі забезпечення міцності та безаварійності механіка руйнування відіграє важливу (і вона ще зростає), але не вичерпну роль. Недооцінка її розрахункових можливостей є збитковою, переоцінка – небезпечна.

Ясно, що технічний прогрес, що пропонує все складніші та відповідаліші споруди, повинен супроводжуватися випереджаючим розвитком знань про їх міцність, процеси можливого руйнування і зростаючим розумінням того, яким чином слід використовувати ці знання для забезпечення надійності споруд.

Що ж вважати впровадженням результатів механіки руйнування у практику? Поза сумнівом, можна перерахувати деякі конкретні напрями: розробка вимог до технології виготовлення матеріалів і конструкцій, експериментальних методів контролю їх тріщиностійкості, оцінка залишкового ресурсу споруд за даними дефектоскопії, використання результатів механіки руйнування при конструюванні тріщиностійких армованих і шаруватих матеріалів, розробка методик розрахунку масштабного ефекту при перенесенні результатів лабораторних випробувань на натурні умови, створення нових методів і пристроїв для руйнування (гірських порід, льоду тощо.), заснованих на обліку виводів з механіки тріщин. Але, мабуть, головне – це підвищення загальної професійної культури інженерів – впровадження основних понять і виводів механіки руйнування у мислення конструкторів і технологів.

Контрольні запитання до розділів 1.1.–1.3.

1. Розкрити поняття міцності матеріалів.
2. Як підрозділяють міцність? Навести приклади.
3. Пояснити забезпечення міцності машин і апаратів.
4. Значення коефіцієнтів запасу міцності для різних механізмів.
5. Розкрити поняття про крихке і в'язке руйнування, що мають різні види зруйнованої поверхні.
6. Дати пояснення щодо в'язкості руйнування матеріалу від стабільної до нестабільної стадії її зростання.
7. Дати пояснення про крихке і в'язке руйнування матеріалів.
8. Дати пояснення щодо температури переходу при втрачанні пластичності матеріалу.
9. Що таке втомне руйнування і повзучість матеріалу.
10. Навести пояснення корозійного розтріскування.
11. Навести приклади інших причин руйнування матеріалів.
12. Що називають механікою руйнування?
13. Які є проблеми щодо прогнозування міцності машин і споруд?
14. Існуюче уявлення про руйнування машин і споруд як процес, що починається з моменту «народження» матеріалу.
15. Пояснити поняття «тріщиностійкість»).

16. Надати пояснення щодо ролі поверхневих тріщиноподібних дефектів у дослідях А.Ф. Іоффе (1924) з кристалами кам'яної солі.
17. Лінійна теорія накопичення пошкоджень А. Пальмгрена.
18. Поняття дислокації в математичній теорії пружності В. Вольтера.
19. Прикладна значущість механіки руйнування.
20. Вказати причини, що призводять до зниження міцності машин і споруд.
21. Навести методи нейтралізації до зниження міцності машин і споруд з різних матеріалів.
22. Навести методи контролю матеріалів в процесі виготовлення, приймання і експлуатації у складі конструкцій.
23. Навести методи прогнозування міцності матеріалів з макроскопічними дефектами.
24. Пояснити, як йде накопичення пошкоджень і виникнення тріщин.
25. Пояснити, що процес пластичного розпушування є першою стадією руйнування.
26. Визначення мінімального енергетичного бар'єру, після подолання якого може виникнути тріщина, з накопиченою енергією мікронапружень, область концентрації якої має бути достатньою для подолання вказаного бар'єру.
27. Пояснити, як концентрація напружень на краю тріщини підсилює перед нею пластичність розпушування і дозволяє з її поширенням черпати енергію пружної деформації тіла.
28. Пояснити, що основною тенденцією в процесі «пружна деформація – пластична течія – розпушування – утворення мікротріщин – їх зростання – становлення магістральної тріщини» є локалізація деформацій.
29. Навести критерії зростання тріщин.
30. Пояснити, якщо енергія, яка вивільняється при можливому зростанні тріщини, менша за енергію, необхідну для утворення нових поверхонь, то в таких умовах тріщина зростати не може. Інакше вона зростає.
31. У чому полягає пропозиція Дж. Ірвіна і Е. Орована?
32. Пояснити суть критерію Гріффітса і чому там фігурує поверхнева енергія?

33. Пояснити, що силовий критерій слід формулювати не у напруженнях (як у класичних теоріях міцності) і не в коефіцієнтах інтенсивності (як в механіці тріщин), а в силах, що діють на атом.
34. Дати пояснення щодо зростання тріщини при циклічному навантаженні.
35. Постулат А. Гріффітса, що при описі потоку енергії, яка стікає до краю тріщини і поширюється, коли весь потік йде на створення поверхневої енергії.
36. Чому значення ефективної поверхневої енергії виявилось в три рази більшим, ніж визначене їм екстраполяцією з прямих дослідів значення поверхневої енергії?
37. Пояснити, чому масштабний ефект може виявлятися по-різному залежно від конфігурації і напруженого стану тіла або елемента конструкції, з якого тріщина черпає енергію для свого зростання.
38. Навести причини загибелі дирижабля R-101.

1.4. Класифікація матеріалів

Класифікація матеріалів та області їх використання коротко розглядалися на перших лекціях з фізичного матеріалознавства, пропонується повторити і прочитати сторінки 11–18 навчального посібника [3]. У курсі «Нові речовини та матеріали» класифікація матеріалів та речовин дана у прикладному вигляді з конкретним використанням результатів сучасних досліджень в різних галузях економіки: машинобудуванні, наноелектроніці, сільському господарстві, харчовому виробництві, біомедицині, екології тощо. Тексти курсу використовують багато термінів і ефектів з прикладної фізики, що змушує згадати вже пройдені дисципліни. Розглянемо деякі з них.

Наприклад, дослідження американського вченого Двіна Герберта Холла (1855–1938 рр.) у галузі термоелектричного, гальванічного і термомагнітного явищ в провідниках, який відкрив у 1879 році ефект, названий його ім'ям. Ефект Холла, виникнення в провіднику зі струмом щільністю j , розташованому в магнітному полі $H \perp j$, електричного поля (поля Холла), направлено перпендикулярно H і j , напруженість якого $E_x = Rj H$, де R – постійна Холла, яка залежить головним чином від знаку і концентрації носіїв заряду. Ефект Холла використо-

вується головним чином для досліджень властивостей твердих тіл і у вимірювальній техніці.

Ударна в'язкість – здатність матеріалу поглинати механічну енергію в процесі деформації та руйнування внаслідок дії ударного навантаження. Звичайно оцінюється роботою до руйнування надрізаного зразка при ударному вигині, віднесеною до площі його перерізу в місці надрізу. Розмірність, Дж/м².

Легування (нім. legieren – сплавляти, від лат. ligo – зв'язую, сполучаю) – введення до складу металевих сплавів, так званих, легуючих елементів (наприклад, у сталь – Cr, Ni, Mo, W, V, Nb, Ti та ін.) для надання сплавам певних фізичних, хімічних або механічних властивостей. Другий метод – введення сторонніх атомів у тверде тіло (наприклад, у напівпровідники для створення необхідної електричної провідності) іонним упровадженням (іонне легування).

Легована сталь, крім звичайних домішок, містить так звані легуючі елементи. Розрізняють низьколеговану (сумарний вміст легуючих елементів до 2,5 %), середньолеговану (2,5–10 %) і високолеговану (понад 10 %) сталь.

Ефект пам'яті (в матеріалознавстві) – відновлення в результаті нагріву після пластичної деформації первинної форми виробу. Спостерігається у виробках із сплавів нікелю і титана (нітінол), Au–Cd, Ti–Co, Ti–Fe та ін. Ефект пам'яті виявляється, наприклад, якщо пластична деформація супроводжувалася мартенситним перетворенням.

Надпровідність – фізичне явище, спостережуване у деяких речовин (надпровідників) при охолодженні їх нижче певної критичної температури T_k і полягає в зведенні до нуля електричного опору постійного струму і у виштовхуванні магнітного поля з об'єму зразка (ефект Мейснера). Надпровідність відкрита Х. Камерлінг-Оннесом (1911 р.); перехід в надпровідний стан пов'язаний з утворенням куперівських пар електронів.

Ефект Купера. Купер Леон (1930 р. н.) – американський фізик-теоретик. Один з авторів мікроскопічної теорії надпровідності (1957 р.) Нобелівській лауреат (1972 р.). Передбачив (1956 р.) ефект, об'єднання вільних електронів у металі в пари (куперівські пари) в результаті їх тяжіння, викликаного коливаннями кристалічних решіток, що й призводить до появи надпровідності.

Надпровідники – речовини, перехідні в надпровідний стан при температурах від 23 К (Nb₃Ge) і нижче. До надпровідників відносяться

близько половини металів, декілька сотен сплавів, у тому числі – інтерметалеві сполуки, безліч напівпровідників. За магнітними властивостями розрізняють надпровідники 1-го і 2-го роду.

Надпровідні магнітometri, – прилади для вимірювання магнітних полів та їх градієнтів, дія яких заснована на ефекті Джозефсона. Чутливість надпровідного магнітметра досягає 10^{-13} Т (10^{-9} Гс).

Ефект Джозефсона – протікання надпровідного струму через тонкий (близько 10 \AA) шар ізолятора, що розділяє два надпровідники (так званий контакт Джозефсона). Якщо струм i не перевищує критичних значень i_k , то падіння напруги на контакті відсутнє (так званий стаціонарний Джозефсонівський ефект). При $i > i_k$ на контакті виникає падіння напруги і контакт випромінює електромагнітні хвилі (нестационарний Джозефсонівський ефект (1962 р.)). Ефект був передбачений англійським фізиком Брайаном Джозефсоном (1940 р. н.), нобелівським лауреатом (1973 р.). На основі Джозефсонівського ефекту створені високочутливі (до 10^{-9} Гс або 10^{-13} Т) магнітometri, уточнені значення ряду фундаментальних фізичних сталих.

Надпровідний магніт – електромагніт або соленоїд, обмотки якого виконані з матеріалу, що перебуває під час роботи в надпровідному стані.

Металкрилати – складні ефіри метакрилової кислоти або її солі; ефіри $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ – безбарвні рідини, солі $[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_n\text{M}$ – кристалічні речовини (R – органічний радикал, наприклад, CH_3^- ; M – метал із ступенем окислення n). Промислове застосування мають, головним чином, ефіри (метил-, етил- і бутилметакрилати). З них синтезують полімери, вживані у виробництві безуламкових стеклов, клеїв, лаків, шаруватих пластиків, а також в хірургії та стоматології для виготовлення протезів.

Металіди (інтерметаліди, металеві з'єднання) – хімічні з'єднання металів між собою. Метали входять до складу металідів, як правило, в стехіометричних співвідношеннях, утворюють так звані дальтоніди (рідше в нестехіометричних, утворюючи так звані бертоліди). Багато металідів застосовується як магнітні матеріали, напівпровідники, надпровідники. Іноді до металідів відносять з'єднання металів з деякими неметалами (наприклад, Mg_2Si , Mg_3P_2).

Металізація – покриття поверхні виробу шаром метала або сплаву для надання їй фізичних, хімічних і механічних властивостей, відмінних від властивостей матеріалу, що металізується. Застосову-

ється для захисту виробів від корозії, зносу, ерозії, підвищення контактної електричної взаємодії провідників, в декоративних покриття тощо. Види металізації: – електролітична, хімічна, плазмова (напиленням), плакируванням, осадженням хімічних з'єднань у газовій фазі, електрофорезом, вакуумна, вибухом, лазерна, плазмова, зануренням в розплави, дифузійна тощо.

Металоїди (від метали і греч. *eidos* – вигляд) – стара назва неметалів. Іноді металоїдами називають елементи, які за властивостями займають проміжне положення між металами і неметалами: бор, кремній, германій, миш'як, сурма, телур, полоній.

Металокераміка – стара назва спечених матеріалів, одержуваних методами порошкової металургії.

Металокерамічна лампа, електронна лампа (тріод, тетрод) – балон, виконаний з метала і кераміки. Використовуються в якості приймально-підсилююча або генераторна лампа у діапазонах дециметрових і сантиметрових хвиль.

Металонаповнені пластики (металополімери) – пластмаси, що містять як наповнювач металеві порошки. Замінюють метали у виробках, які повинні мати високу теплопровідність і низький температурний коефіцієнт розширення (наприклад, деталі підшипників); застосовуються у виробництві магнітних стрічок, пристроїв для відведення статичної електрики та ін.

Металооптика – розділ оптики, в якому вивчається взаємодія металів з електромагнітними хвилями у широкій області довжин хвиль, що включає оптичний діапазон.

Металоорганічні сполуки містять в молекулі атом якого-небудь металу, що безпосередньо пов'язаний з атомом вуглецю, тобто мають зв'язок С–М, наприклад, феніллітій C_6H_5Li , метілмагнійбромід CH_3MgBr , тетраетілсвинець $(C_2H_5)_4Pb$. Металоорганічні сполуки – реагенти органічного синтезу, каталізатори полімеризації у виробництві пластмас і каучуків, фунгіциди, бактерициди та ін.

Елементоорганічні сполуки – органічні сполуки, що містять в молекулі крім вуглецю і водню будь-який елемент (за винятком азоту, кисню, сірки і галогенів), безпосередньо пов'язаний з вуглецем, де елемент – метал. Зазвичай застосовується в органічному синтезі, як каталізатори, пестициди тощо.

Металопласт – конструкційний матеріал, що складається з металевих листів (сталь, алюміній, титан та ін.), покритого з однієї або

двох сторін шаром полімеру, наприклад, поліетилену, фторопласту, полівінілхлориду. Одержують наклеюванням полімерної плівки, напиленням порошкоподібного полімеру або іншими методами. При механічній обробці не розшаровується. Застосовують для захисту від корозії та декоративної обробки стін і дахів будівель, у виробництві кузовів автомобілів тощо.

Металопротеїди – комплекси білків з важкими металами – Fe, Zn, Cu, Mn та ін. Виконують роль дихальних пігментів, переносників металів в організмі, ферментів (металоферменти).

Метали (греч. *metallon*) – речовини, що мають у звичайних умовах високі (10^6 – 10^7 Ом⁻¹ см⁻¹, зменшується із зростанням температури) електро- і теплопровідність, ковкість, металевий блиск та інші властивості, обумовлені наявністю в їх кристалічних ґратах великої кількості (10^{22} – 10^{23} в 1 см³) не пов'язаних з атомними ядрами рухомих електронів провідності. Метали можна представити у вигляді іонного кристалічного остову, зануреного в «електронний газ», який, компенсуючи електростатичне відштовхування іонів, зв'язує їх в тверде тіло (металевий зв'язок). Металеві властивості мають більше 80 хімічних елементів і безліч сплавів. Хімічні властивості металів обумовлені слабким зв'язком валентних електронів з ядрами атомів: вони легко утворюють позитивні іони, проявляють позитивний ступінь окислення, утворюють основні оксиди і гідроокиси, більшість металів заміщає водень в кислотах та ін. У техніці метали прийнято ділити на чорні (Fe і сплави на його основі) і кольорові (всі інші). Метали відіграють величезну роль, головним чином, як конструкційні та електротехнічні матеріали.

Кермети (кераміко-металічні матеріали) – штучні матеріали, одержувані спіканням металевих і керамічних порошків, що поєднують цінні властивості керамічних речовин і металів. Вироби з керметів – деталі турбін і авіаційних двигунів, ріжучий інструмент тощо.

Жароміцність – здатність конструкційних матеріалів (головним чином, металевих) витримувати без істотних деформацій механічні навантаження при високих температурах. Визначається комплексом властивостей: опором повзучості, тривалою міцністю та жаростійкістю.

Жаротривкість (жаростійкість, окалиностійкість) – здатність металевих матеріалів протистояти хімічному руйнуванню поверхні під

дією повітря або іншого окислювального газового середовища при високих температурах.

Спочатку розглянемо класифікацію традиційних матеріалів, сплавів, композицій тощо, умови синтезу яких і властивості постійно досліджуються з отриманням нових матеріалів і речовин.

За хімічною основою матеріали можна розділити на метали та їх сплави, органічного і мінерального походження, композити і біоматеріали.

Метали і їх сплави мають переважно металевий хімічний зв'язок, що характеризується наявністю вільних електронів (електронного газу) і забезпечуючу високу пластичність, електро- і теплопровідність цих матеріалів. Основу органічних матеріалів, головним чином, складають синтезовані та природні полімери, молекули яких мають велику молекулярну вагу і розміри та складені з десятків і сотень тисяч окремих ланок (мономерів). Між ланками і атомами в молекулах існує ковалентний хімічний зв'язок. Зв'язок між макромолекулами в більшості випадків носить полярний характер і здійснюється слабкими молекулярними силами. Неорганічні матеріали представлені керамікою, гірськими породами, мінералами, склом. Ці матеріали мають кристалічну або аморфну будову з переважаючим іонним хімічним зв'язком. Міцність цих матеріалів, значною мірою, залежить від сил механічного зчеплення між окремими фазами. До біоречовин відносять не лише самі живі організми, й деякі речовини, які отримують як результат життєдіяльності мікроорганізмів та інших біологічно активних представників мікрофауни і флори. Такими речовинами можуть бути як органічні, так і неорганічні сполуки, що зазвичай відрізняються складним хімічним складом. Проте в деяких випадках, наприклад, при використанні бактерійної біотехнології в металургії, хімічний склад отриманого продукту не змінюється, а просто відбувається його збагачення за рахунок переробки бактеріями порожньої породи.

Матеріали із спеціально сконструйованою структурною композицією, що забезпечує здобуття високих параметрів виробів, є композиційними (композитами). Композиційні матеріали зазвичай представляють собою матрицю-основу впорядкування заповнену наповнювачем, що забезпечує робочі характеристики матеріалу. Як наповнювачі беруть, наприклад, так звані «вуса» (монокристалічні металеві нитки високої міцності), волокна із стеклол, графіту або пластиків,

холоднотягнутий металевий дріт і тому подібні композиційні системи. Вони мають багатofазну впорядковану структуру типу «метал–метал», «метал–хімічне з'єднання» (оксиди, нітрид, карбіди), «метал–пластик» і інші поєднання. За певних умов до композитів можна віднести армований бетон (залізобетон), біметалічні дроти (алюміній–сталь), плакеровані листи (неіржавіюча сталь, сталь–пластмаса, тришарові композиції) і тому подібне.

Часто використовуюваною характеристикою композитів є геометрія компонентів та їх взаємного розташування. Залежно від форми армуючої фази композити ділять на 3 групи: одноосні (лінійні), двоосні (площинні) і тривісні (об'ємні). Існують поліматричні та поліармовані композиційні структури, в яких є декілька матриць, що відрізняються один від одного, кожна з яких армована своїми компонентами.

Структури залізовуглецевих сплавів – сплави заліза з вуглецем є найважливішими металевими матеріалами для створення технічних засобів виробництва товарів і послуг. Практичне вживання мають сплави із вмістом вуглецю до 6,67 %. Залізо з вуглецем при цьому складі утворює хімічну сполуку Fe_3C . Структурні утворення (фази) з Fe_3C , маючи велику твердість, зміцнюють, як би цементують сплави, і тому їх називають цементитом. Сплави заліза, що містять вуглецю до 2 %, називаються сталями; від 2 до 6,67 % – чавунами, в литому і нетермообробленому стані весь вуглець перебуває в хімічно зв'язаному стані, тобто у формі Fe_3C . Злам таких чавунів має світлий вигляд і тому їх називають білими. Залізо, залежно від температури (до 911 °C), має об'ємноцентровану кубічну кристалічну решітку ОЦК і називається ос-залізом (Fe_α), або гранецентровані кубічні гра-ти ГЦК і тоді називається в-залізом (Fe_γ). Діапазон температур для Fe_γ – від 911 до 1392 °C. Явище зміни кристалічної будови і властивостей називається поліморфізмом або алотропією. Залізо з вуглецем утворюють сплави з трьома типами структурних фаз: тверді розчини (ферит і аустеніт); хімічна сполука (Fe_3C – цементит); механічна суміш (перліт сталей, що складається з фериту і цементиту, і ледебурит чавунів – з перліту і цементиту). Ферит – це структурна складова залізовуглецевих сплавів, що є обмеженим твердим розчином вуглецю (до 0,025 %), а також легуючих елементів в ос-залізі. Аустеніт – це структурна складова залізовуглецевих сплавів, яка є обмеженим тве-

рдим розчином вуглецю (до 2,14 %), а також легуючих елементів, в γ -залізі.

Цементит – це структурна складова залізовуглецевих сплавів – карбід заліза Fe_3C , що містить 6,67 %C. Перліт – це структурна складова залізовуглецевих сплавів – суміш фериту і цементиту (або фериту і карбідів у легованих сталях і чавунах), що має міжпластинчасту відстань більше 0,3 мкм. Ледебурит – структура білих чавунів, які містять від 2 до 6,67 % вуглецю, що є сумішшю аустеніту і цементиту (ледебурит первинний) або перліту і цементиту (ледебурит вторинний). Мартенсит – пересичений твердий розчин вуглецю в залізі α . Структури аустеніт, ферит, цементит, перліт, ледебурит, мартенсит та інші позначаються буквами А, Ф, Ц, П, Л, М та ін.

1.4.1. Класифікація сталей

Сталі класифікують за призначенням, якістю, хімічним складом і структурою. За призначенням сталі розділяються на конструкційні, інструментальні, а також сталі і сплави з особливими фізичними властивостями. По категоріях якості сталі розділяють на: сталі звичайної якості, якісні, високоякісні і особливо високоякісні. Категорії якості залежать від вмісту шкідливих домішок – сірки і фосфору, вмісту неметалічних включень, однорідності структури, а також розмірів і кількості дефектів. За хімічним складом сталі розділяють на наступні групи:

- за змістом вуглецю – на низьковуглецеві (із вмістом вуглецю до 0,2–0,25 % – ці сталі, як правило, не гартуються), середньовуглецеві (0,3–0,65 % C) і високовуглецеві (> 0,65 % C);

- низьколеговані (сумарний вміст легуючих домішок < 5 %), середньолеговані (5–10 %) і високолеговані (> 10 %). За структурою класифікують сталі після їх термічних обробок – відпалу або нормалізації. По структурі в стані сталі, що відпалюють, діляться на ферито-перлітові (доевтектоїдні); перлітові (евтектоїдні) із структурою лише перліту; заевтектоїдні, в структурі яких перліт і надлишковий цементит або карбід. По структурах після нормалізації розрізняють наступні класи легованих сталей: перлітовий, мартенситний, аустенітний, феритний і ледебуритний.

1.4.2. Конструкційні сталі

Конструкційні сталі за якістю можуть бути трьох категорій. Сталі звичайної якості виробляються лише вуглецевими. Приклади марок сталей звичайної якості: Ст₀, Ст_{1кп}, Ст_{1пс}, Ст_{1сп} ..., Ст_б, Ст_{бкп}, Ст_{бпс}, Ст_{бсп}, відповідно, сталь кипляча, напівспокійна і спокійна. Якісні конструкційні вуглецеві сталі маркуються словом «Сталь»; цифри 05, 08, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 вказують середній вміст вуглецю, наприклад, сталь 45. Високоякісні сталі мають в кінці маркування літери А. Леговані сталі містять легуючі елементи, що спеціально вводяться до їх складу, для додавання певних фізико-механічних властивостей. Легування – це цілеспрямована зміна складу матеріалу шляхом введення в нього додаткових елементів речовини для зміни структури і властивостей. Найбільш поширеними легуючими елементами є Cr, Ni, Mn, Si, W, V, Mo, Ti, Co, Al, B, Nb тощо. При маркуванні легованих сталей кожен елемент, окрім заліза і вуглецю, позначається відповідною літерою українського або російського алфавіту: А – азот, Б – ніобій, В – вольфрам, Г – марганець, Д – мідь, К – кобальт, М – молібден, Н – нікель, П – фосфор, Р – бор, С – кремній, Т – титан, Ф – ванадій, Х – хром, Ц – цирконій, Ч – ітрій і рідкоземельні метали, Ю – алюміній. Цифри, наступні за літерами легуючих присадок, вказують на середній вміст цього елемента в цілих відсотках. Відсутність цифри за буквою показує, що даний елемент міститься в межах одного відсотка. Наприклад, Сталь 09Г2 містить близько 0,09 % С і 2 % Mn. Фізичний сенс легування полягає в наступному. Всі легуючі елементи (окрім Al і С), що містяться в сталях у невеликій кількості, збільшують стійкість охолоджуваного аустеніту через зниження дифузійної рухливості вуглецю. Це означає, за збільшення в сталі легуючих елементів критична швидкість охолодження при гарті зменшується, а прожарювана збільшується. У результаті гартована деталь приймає відповідні властивості по всьому перерізу більшого розміру. Це явище збільшення прожарювання зберігається для низько- і середньолегованих гартованих сталей.

Легування здійснюють для зміни кристалічного стану сталі. Якщо сталь легувати елементами, що мають кристалічну структуру ОЦК, об'ємноцентровану кубічну, то високолегована сталь набуває стійкої ОЦК структури її кристалів у широкому діапазоні температур (від негативних до температури плавлення). Так створюється ферит-

ний клас сталей з кристалічною структурою Fe_a. Якщо сталь легувати елементами, яким властива ГЦК, гранецентровані кубічні ґрати кристалів, то при певній кількості таких легуючих елементів у сталі закріплюється кристалічна структура, властива аустеніту. В цьому випадку отримується сталь аустенітного класу. Легування здійснюють також з метою істотної зміни мікроструктури сталі. Для цього легування здійснюють активно карбідоутворювальними і тугоплавкими елементами (W, Мо-пермалой і ін.) в чималих кількостях. При цьому карбіди виділяються з розплаву при його охолодженні. В такому разі в структурі сталі є первинні (відносно великі) карбіди, подібні до цементиту формою і походженням. Структура такої сталі аналогічна структурі ледебуриту білих чавунів. Тому даний клас сталей називають ледебуритним або карбідним. Низьковуглецеві сталі в машинобудуванні часто називають цементованими за технологією їх обробки. Вони можуть застосовуватися без термообробки, наприклад, для виготовлення листів, стрічок із подальшим виготовленням з них деталей методами листового штампування – Сталі 05, ..., 10, 15 або для виготовлення метизів (металевих виробів – болтів, гвинтів, гайок, шайб, шурупів і тощо) – сталі 10–25. Часто до поверхні деталі пред'являються вимоги по забезпеченню високої твердості та супутньої до неї зносостійкості при пластичній і в'язкій серцевині. Тоді заготовки деталей після чорнової і напівчистої механічної обробки піддаються цементації (насиченню поверхні вуглецем до 0,7–0,8 % на глибину 0,3–0,4 мм) з подальшою одно- або двократним гартом і низькою відпусткою. Після остаточної механічної обробки цементованих поверхонь деталі використовуються для роботи в умовах тертя ковзання або кочення при динамічних і змінних навантаженнях. Так, з якісної сталі 18ХГТ виготовляють зубчасті колеса автомобілів, пальці, осі, з приведеної вище сталі 12Х2Н4А – крупні відповідальні зубчасті колеса, вали, ролики, поршневі пальці.

Покращувані сталі – це середньовуглецеві сталі що піддаються термічному поліпшенню (гарту з високою відпусткою) для забезпечення найвищої конструкційної міцності, тобто підвищених міцностних властивостей при максимальній пластичності та ударній в'язкості. Виготовлені деталі застосовуються в умовах підвищених динамічних і змінних навантажень. Наприклад, якісна сталь 40ХГР застосовується для виготовлення валів, шатунів, черв'яків, пальців, зірочок та інших деталей. При необхідності для забезпечення високої твердості та зно-

состійкості поверхні, що труться, перед шліфуванням піддають гарту з нагрівом струмами високої частоти (ТВЧ) з подальшою низькою відпусткою. Для зміцнення поверхні високоякісних сталей, наприклад середньовуглецевої сталі типу 38ХМЮА, після поліпшення і напівчистової механічної обробки різанням або шліфуванням здійснюють азотування – насичення поверхні азотом. У промисловості широко застосовують конструкційні сталі спеціального призначення: ресорно-пружинні, підшипникові, корозійностійкі, тепло- і жаростійкі, жароміцні та ін. Ресорно-пружинні сталі бувають вуглецевими і легованими. Вуглецеві сталі наступних марок: Сталь 60, Сталь 65, Сталь 70, Сталь 75 або Сталь 60Г, Сталь 65Г, мають низьку прожарюваність і застосовуються для пружин малих перерізів. Зазвичай застосовують леговані сталі перлітового класу. Дешеві крем'яністі сталі – якісна 55С2 і високоякісні 60С2А, 70С3А застосовуються для пружин і пластин ресор завтовшки до 18 мм. Сталі 50ХФА і 50ХГФА застосовуються для листів автомобільних ресор, клапанних та інших відповідальних пружин. Найбільш високі властивості мають сталі 70С3А, 60С2ХА і 60С2Н2А. Ресорно-пружинні сталі мають високу межу пружності. Для досягнення потрібних властивостей застосовується гарт із середньою відпусткою на структуру, звану трооститом при твердості HRC 42-48. Підшипникові сталі застосовуються для виготовлення кульок, роликів і кілець підшипників, мають спеціальне маркування. Сталі ШХ4, ШХ15, ШХ15ГС, ШХ20ГС містять 1 % С. У позначеннях марок літера Ш означає шарикопідшипникову сталь, Х і наступна за нею цифра – вміст хрому в десятих долях відсотка (відповідно 0,4; 1,5 і 2,0 %). Сталі піддають гарту, низькій відпустці і для стабілізації розмірів прецизійних підшипників – обробці холодом при 70–80 °С на твердість HRC 60-64.

Корозійностійкі сталі знаходять широке застосування залежно від хімічного складу і структури. Так, сталі феритного класу застосовуються, в основному, для виробів, що працюють в слабоагресивних середовищах при нормальній температурі, наприклад, Сталь 08Х13, що містить близько 0,08 % С і 13 % Cr. Сталі аустенітного класу мають високу корозійну стійкість і застосовуються в зварних апаратах і конструкціях, наприклад, сталь 12Х18Н10Т містить – 0,12 % С, 18 % Cr, 10 % Ni і до 1 % Ti (практично 0,3–0,6 %). Сталі мартенситного класу 20Х13, 30Х13 і 40Х13, що містять, відповідно, 0,2, 0,3 і 0,4 % С і леговані 13 % Cr, застосовуються для ріжучого,

хірургічного і вимірювального інструменту. Теплостійкі, жаростійкі і жароміцні сталі застосовуються при підвищених (500–600 °С) і високих температурах. Так Сталь 40X10C2M мартенситного класу, що містить близько 0,4 % С, 10 % Cr, 2 % Si і до 1 % Мо, застосовується для виготовлення клапанів двигунів внутрішнього згорання. Сталь 15X25T феритного класу, що містить близько 0,15 % С, 25 % Cr і до 1 % Ti, застосовується для труб теплообмінників, що працюють при температурі до 1050 °С. З тією ж метою застосовується наведена вище Сталь 12X18H10T аустенітного класу [5–7].

1.4.3. Інструментальні сталі і сплави

Інструментальні сталі умовно діляться на сталі для ріжучого і вимірювального інструменту, для холодної деформації та для гарячої обробки металів. Інструментальні сталі маркуються за вмістом вуглецю в десятих долях відсотка, а по складу і кількості тих, що легують – як і конструкційні. За якістю вони поставляються якісними, високоякісними і особливо високоякісними з відповідним маркуванням. Найбільш дешевими інструментальними сталями є вуглецеві – якісні сталі марок У7, У8, У9, У10 ...У14 і високоякісні сталі марок У7А, У8А тощо. Цифри означають вміст вуглецю в десятих долях відсотка, буква В – вуглецева інструментальна, буква А – високоякісна сталь, тобто чистіша за вмістом сірки і фосфору. З вуглецевих інструментальних сталей виготовляються слюсарні, теслярські та вимірювальні інструменти.

Тверді сплави вольфрамової групи представлені далі, наприклад: ВК3, ВК4, ВК6, ВК8, ВК10, ВК15 і складаються з карбідів вольфраму (В) і єднального кобальту (К), цифра вказує їх відсотковий вміст. Так, сплав ВК3 містить близько 3 % С, останнє (97 %) – карбіди вольфраму і домішки. Тверді сплави титановольфрамової групи представлені поруч Т30К4, Т15К6, Т14К8, Т5К10, Т5К12 і додатково містять карбіди титану. Часткова заміна карбідів вольфраму карбідами титану і танталу здешевлює тверді сплави при збереженні високих показників ріжучих властивостей. Надтверді матеріали представлені природними (HV 98,1 ГПа) і синтетичними (HV 88,3–98,1 ГПа) алмазами, кубічним нітридом бору (ельбор, HV 68,7–78,5 ГПа) та ін. Вони мають у 3–4 рази більшу твердість (HV), високу теплопровідність і теплостійкість (до 1100–1300 °С) у порівнянні з твердими сплавами. Вставки з надтвердих мате-

ріалів кріпляться до державки інструменту (різець, фреза) паянням або механічним кріпленням. Обробка таким інструментом здійснюється при високих швидкостях різання і малих подачах. При цьому досягаються високі значення точності обробки і якості поверхні. Часто обробка різанням цими інструментами застосовується як остаточна (чистова) для загартованих сталей і замінює процеси шліфування [8].

1.4.4. Легкі конструкційні матеріали

Конструкційні матеріали (КМ) – матеріали, з яких виготовляються деталі конструкцій (машин і споруд), що сприймають силове навантаження. Визначальними параметрами КМ є механічні властивості, що відрізняє їх від інших технічних матеріалів (оптичних, ізоляційних, змащувальних, лакофарбних, декоративних, абразивних та ін.). До основних критеріїв якості КМ відносяться параметри опору зовнішнім навантаженням: міцність, в'язкість, надійність, ресурс тощо. Тривалий період в своєму розвитку людське суспільство використовувало для своїх потреб (знаряддя праці та полювання, начиння, прикраси та ін.) обмежений круг матеріалів: дерево, камінь, волокна рослинного і тваринного походження, обпалену глину, скло, бронзу, залізо. Промисловий переворот XVIII ст. і подальший розвиток техніки, особливо створення парових машин і поява в кінці XIX ст. двигунів внутрішнього згорання, електричних машин і автомобілів, ускладнили і диференціювали вимоги до матеріалів їх деталей, які стали працювати при складних знакозмінних навантаженнях, підвищених температурах і ін. Основою КМ стали металеві сплави на основі заліза: чавуни і сталі, міді, бронзи, латунь, свинець і олово.

При конструюванні літаків, коли головною вимогою, що пред'являється до КМ, стала висока питома міцність, широкого поширення набули деревні пластики (фанера), малолеговані сталі, алюмінієві та магнієві сплави. Подальший розвиток авіаційної техніки зажадав створення нових жароміцних сплавів на нікелевій і кобальтовій основах, сталей, титанових, алюмінієвих, магнієвих сплавів, придатних для тривалої роботи при високих температурах. Вдосконалення техніки на кожному етапі розвитку пред'являло нові вимоги, що безперервно ускладнювалися, до КМ (температурна стійкість, зносостійкість, електрична провідність і ін.). Наприклад, суднобудуванню необхідні сталі та сплави з хорошою зварюваністю і високою корозій-

ною стійкістю, а хімічному машинобудуванню – з високою і тривалою стійкістю в агресивних середовищах. Розвиток атомної енергетики пов'язаний із вживанням КМ, що мають не лише достатню міцність і високу корозійну стійкість в різних теплоносіях, й задовольняють новій вимозі – малому поперечному перерізу захвату нейтронів.

КМ розділяються: за природою матеріалів – на металеві, неметалічні та композиційні матеріали, що поєднують позитивні властивості тих чи інших матеріалів; за технологічним виконанням – на деформованих (прокат, поковки, штампування, пресовані профілі та ін.), литих, спікаємих, формовані, склеювані, зварювані (плавленням, вибухом, дифузійним зрощенням і тому подібне); за умовами роботи – на ті, що працюють при низьких температурах, жароміцні, корозійно-, окислюючі, зносо-, паливно-, маслостійкі тощо; за критеріями міцності – на матеріали малої і середньої міцності з великим запасом пластичності, високоміцні з помірним запасом пластичності.

Окремі класи КМ, у свою чергу, діляться на численні групи. Наприклад, металеві сплави розрізняють: за системами сплавів – алюмінієві, магнієві, титанові, мідні, нікелеві, молібденові, ніобієві, берилієві, вольфрамові, на залізній основі та ін.; за типами зміцнення – гартовані, покращувані, старіючі, цементовані, такі, що цінують, азотуються та ін.; за структурним складом – сталі аустенітні та феритні, латуні тощо.

Неметалічні КМ підрозділяють за ізомерним складом, технологічним виконанням (пресовані, ткані, намотані, формовані та ін.), за типами наповнювачів (армуючих елементів) і за характером їх розміщення та орієнтації. Деякі КМ, наприклад сталь і алюмінієві сплави, використовуються як будівельні матеріали і, навпаки, у ряді випадків будівельні матеріали, наприклад, залізобетон, застосовуються в конструкціях машинобудування.

Техніко-економічні параметри КМ включають: технологічні параметри – оброблюваність металів тиском, різанням, ливарні властивості (рідкотекучість, схильність до утворення гарячих тріщин при литві), зварюваність, паяність, швидкість затвердіння і текучість полімерних матеріалів при нормальних і підвищених температурах тощо; показники економічної ефективності (вартість, трудомісткість, дефіцитність, коефіцієнт використання металу і тому подібне) [9].

До металевих КМ відноситься більшість марок сталі, що випускаються промисловістю. Виняток становлять сталі, не використовувані

в силових елементах конструкцій: інструментальні сталі, для нагрівальних елементів, для присадного дроту (при зварюванні) і деякі інші з особливими фізичними і технологічними властивостями. Сталі складають основний об'єм КМ, використовуваних технікою. Вони відрізняються широким діапазоном міцності – від 200 до 3000 МН/м² (20–300 кгс/мм²), пластичність сталей досягає 80 %, в'язкість – 3 МДж/м². Конструкційні (в тому числі нержавіючі) сталі виплавляються у конверторах мартенівських і електричних печах. Для додаткового рафінування застосовуються продування аргоном і обробка синтетичним шлаком в ковші. Сталі відповідального призначення, від яких вимагається висока надійність, виготовляються вакуумно-дуговою, вакуумно-індукційною і електрошлаковою переплавою, вакуумуванням, а в особливих випадках – поліпшенням кристалізації (на установках безперервного або напівбезперервного розливання) витягуванням з розплаву.

Чавуни широко застосовуються в машинобудуванні для виготовлення станин, колінчастих валів, зубчастих коліс, циліндрів двигунів внутрішнього згорання, деталей, що працюють при температурі до 1200 °С у окиснювальних середовищах, ін. Міцність чавунів залежно від легування коливається від 110 МН/м² (чугаль) до 1350 МН/м² (легований магнієвий чавун).

Нікелеві та кобальтові сплави зберігають міцність до 1000–1100 °С, виплавляються у вакуумно-індукційних і вакуумно-дугових, а також у плазмових і електроннопроменевих печах. Застосовуються в авіаційних і ракетних двигунах, парових турбінах, апаратах, що працюють в агресивних середовищах, і ін. Міцність алюмінієвих сплавів складає до початку деформації – до 750 МН/м², після виливання – до 550 МН/м², за питомою жорсткістю вони значно перевершують сталі. Служать для виготовлення корпусів літаків, вертольотів, ракет, суден різного призначення тощо.

Магнієві сплави відрізняються високим питомим об'ємом (у 4 рази вище, ніж у сталі), мають міцність до 400 МН/м² і вище; застосовуються переважно у вигляді литва в конструкціях літальних апаратів, в автомобілебудуванні, в текстильній і поліграфічній промисловості тощо.

Титанові сплави починають успішно конкурувати у ряді галузей техніки із сталями і алюмінієвими сплавами, перевершуючи їх за питомою міцністю, корозійною стійкістю та за жорсткістю. Сплави мають міцність до 1600 МН/м² і більше. Застосовуються для виготов-

лення компресорів авіаційних двигунів, апаратів хімічної та нафтопереробної промисловості, медичних інструментів та ін.

До КМ відносяться також сплави на основі міді, цинку, молібдену, цирконію, хрому, берилію, які знайшли застосування в різних галузях техніки, міднонікелеві та молібденові сплави.

Неметалічні КМ включають пластики, термопластичні полімерні матеріали, кераміка, скло, гуми, деревина. Пластики на основі термореактивних, епоксидних, фенольних, кремнійорганічних термопластичних смол і фторопластів. У т.ч. армовані (зміцнені) скляними, кварцевими, азбестовими і ін. волокнами, тканинами і стрічками, застосовуються в конструкціях літаків, ракет, в енергетичному, транспортному машинобудуванні і ін. Термопластичні полімерні матеріали (полістирол, поліметилметакрилат, поліаміди, фторопласти, а також реактопласти) використовують в деталях електро- і радіоустаткування, вузлах тертя, що працюють в різних середовищах, у тому числі хімічно активних: паливах, маслах тощо.

Скло (силікатні, кварцові, органічні), триплекси на їх основі служать для скління судів, літаків, ракет; з керамічних матеріалів виготовляють деталі, що працюють при високих температурах.

Гуми на основі різних каучуків, зміцнені кордовими тканинами, застосовуються для виробництва покришок або монолітних коліс літаків і автомобілів, а також різних рухливих і нерухомих ущільнень [10].

Розвиток техніки пред'являє нові, вищі, вимоги до існуючих КМ, стимулює створення нових матеріалів. З метою зменшення маси конструкцій літальних апаратів використовуються, наприклад, багатшарові конструкції, що поєднують в собі легкість, жорсткість і міцність. Зовнішнє армування металевих замкнутих об'ємів (кулі, балони, циліндри) склопластиком дозволяє значно зменшити їх масу, порівняно з металевими конструкціями. Для багатьох областей техніки необхідні КМ, що поєднують конструкційну міцність з високими електричними, теплозахисними, оптичними та іншими властивостями.

Оскільки у складі КМ знайшли своє вживання майже всі елементи таблиці Менделєєва, а ефективність тих, що стали вже класичними для металевих сплавів методів зміцнення шляхом поєднання спеціально підібраного легування, високоякісної плавки і належної термічної обробки знижується, перспективи підвищення властивос-

тей КМ пов'язані з синтезуванням матеріалів з елементів, що мають граничні значення властивостей, наприклад, гранично міцних, гранично тугоплавких, термостабільних тощо. Такі матеріали складають новий клас композиційних КМ. У них використовуються високоміцні елементи (волокна, нитки, дріт, ниткоподібні кристали, гранули, дисперсні високотверді та тугоплавкі з'єднання, складові армування або наповнювача, пов'язуючи матрицю з пластичного і міцного матеріалу (металевих сплавів або неметалічних, переважно полімерних, матеріалів). Композиційні КМ за питомою міцністю та питомим модулем пружності можуть на 50–100 % перевершувати сталі або алюмінієві сплави і забезпечують економію маси конструкцій на 20–50 %.

Разом із створенням композиційних КМ, що мають орієнтовану (ортотропну) структуру, перспективним шляхом підвищення якості КМ є регламентація структури традиційних КМ. Так, шляхом направленої кристалізації сталей і сплавів отримують литі деталі, наприклад, лопатки газових турбін, що складаються з кристалів, орієнтованих відносно основного напруження таким чином, що кордони зерен (слабкі місця в жароміцних сплавах) виявляються ненавантаженими. Направлена кристалізація дозволяє збільшити у декілька разів пластичність і довговічність. Ще прогресивнішим методом створення ортотропних КМ є здобуття монокристальних деталей з певною кристалографічною орієнтацією відносно напруження, що діє. Дуже ефективно використовуються методи орієнтації в неметалічних КМ. Так, орієнтація лінійних макромолекул полімерних матеріалів (орієнтація скла з поліметилметакрилату) значно підвищує їх міцність, в'язкість і довговічність.

При синтезі композиційних КМ, створенні сплавів і матеріалів з орієнтованою структурою використовуються досягнення матеріалознавства.

Композиційні матеріали (від латинського *compositio* – складання) – КМ, утворені об'ємним поєднанням хімічно різnorідних компонентів з чітким кордоном розділу між ними (склопластики, біметали, сталезалізобетон і ін.). Характеризуються властивостями, яких не має жоден з компонентів.

Легкі сплави – КМ на основі Al, Mg, Ti і Be. Мають високу питому міцність (відношення показників міцності до щільності). Засто-

совуються в літако-, ракето- і суднобудуванні, ядерній енергетиці, будівництві, виробництві.

Мінералокерамічні матеріали – КМ, головним чином на основі оксиду алюмінію (наприклад, корундовий мікроліт). Мають високу твердість, хімічну стійкість, теплостійкість, зносостійкість. З них виготовляють ріжучий інструмент.

Фенопласти – пластмаси на основі, головним чином фенолоформальдегідних смол. Випускаються у вигляді прес-порошків (наповнювач – деревинне борошно, каолін, графіт та ін.), шаруватих пластиків (наповнювач – папір, тканини), волокнітів (наповнювач – базальт, ксонотліт тощо).

1.5. Матеріали для будівництва реакторів

1.5.1. Матеріали для будівництва атомних реакторів

Матеріали, з яких будують реактори, працюють при високій температурі в полі нейтронів γ -квантів і уламків ділення. Тому для реакторобудування придатні не всі матеріали, вживані в інших галузях техніки. При виборі реакторних матеріалів враховують їх радіаційну стійкість, хімічну інертність, переріз поглинання та інші властивості (див. табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Матеріали для будівництва реакторів

Матеріал	Щільність, т/м ³	Макроскопічний переріз поглинання, Ем ⁻¹	
		теплових нейтронів	нейтронів спектру ділення
Алюміній	2,7	1,3	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Магній	1,74	0,14	$3 \cdot 10^{-3}$
Цирконій	6,4	0,76	$4 \cdot 10^{-2}$
Неіржавіюча сталь	8,0	24,7	$1 \cdot 10^{-1}$

Оболонки ТВЕЛів, канали, сповільнювачі (відбивачі) виготовляють з матеріалів з невеликими перерізами поглинання. Вживання

матеріалів, що слабо поглинають нейтрони, знижує непродуктивну витрату нейтронів, зменшує завантаження ядерного палива і збільшує коефіцієнт відтворення КВ. Для поглинаючих стержнів, навпаки, придатні матеріали з великим перерізом поглинання. Це значно скорочує кількість стержнів, необхідних для управління реактором.

Швидкі нейтрони γ -кванти і уламки ділення ушкоджують структуру речовини. Так, у твердій речовині швидкі нейтрони вибивають атоми з кристалічної решітки або зрушують їх з місця. Внаслідок цього погіршуються пластичні властивості та теплопровідність матеріалів. Складні молекули під дією випромінювання розпадаються на простіші молекули або складені атоми. Наприклад, вода розкладається на кисень і водень. Це явище відоме під назвою радіолізу води.

Радіаційна нестійкість матеріалів менше позначається при високих температурах. Рухливість атомів стає настільки великою, що вірогідність повернення вибитих з кристалічної решітки атомів на своє місце або рекомбінація водню і кисню в молекулу води помітно збільшується. Так, радіоліз води неістотний в енергетичних не киплячих реакторах (наприклад, ВВЕР), тоді як в потужних дослідницьких реакторах виділяється значна кількість гримучої суміші. У реакторах є спеціальні системи для її спалювання.

Реакторні матеріали контактують між собою (оболонка ТВЕЛа з теплоносієм і ядерним паливом, тепловиділяючі касети – з теплоносієм і сповільнювачем тощо). Природно, що контактуючі матеріали мають бути хімічно інертними (сумісними). Прикладом несумісності служать уран і гаряча вода, що вступають у хімічну реакцію.

У більшості матеріалів властивості міцності різко погіршуються із збільшенням температури. В енергетичних реакторах конструкційні матеріали працюють при високих температурах. Це обмежує вибір конструкційних матеріалів, особливо для тих деталей енергетичного реактора, які повинні витримувати високий тиск.

Для біологічного захисту від випромінювання реактора його «оточують» армованим бетоном, товщина шару якого залежить від типу реактора (до 10 м), а також обшивають листами свинцю.

З новітніх розробок необхідно також відзначити використання лантаноїдів (елементів рідких земель) як матеріалів для будови реакторів.

1.5.2. Технологічні аспекти, що забезпечують створення корпусних матеріалів для водо-водяних реакторів підвищеної безпеки і ресурсу

У світовій енергетиці найбільш широкого поширення набули водоохолоджувані атомні енергетичні установки з реакторами корпусного виконання з водою під тиском.

Завдання розвитку атомної енергетики найближчими роками вирішуватимуться за допомогою будівництва енергоблоків з атомними реакторами великої потужності (до 1500 МВт і більше) з ресурсом 60 років і більше. Відповідно до сучасної світової тенденції корпуси цих реакторів матимуть більший діаметр (у порівнянні з ВВЕР-1000) унаслідок збільшення розмірів активної зони для підвищення потужності та зазору між паливними елементами і стінкою корпусу для зменшення інтегрального флюенса на метал корпусу. Параметри водяного теплоносія (температура і тиск) при цьому залишаться приблизно на тому ж рівні, що і в реакторів ВВЕР-1000. Для конструкцій корпусів, що розробляються, потрібні поковки обичайок з товщиною стінок до 650 мм.

В той же час, вдосконалення реакторних матеріалів залишається, як і раніше, актуальним завданням, оскільки реалізація поставленого завдання лише за рахунок конструктивних рішень не завжди можлива і часто наводить до значної, інколи нерозв'язної технологічної скрути.

Вдосконалення матеріалів включає як коректування хімічного складу сталі, так і оптимізацію технологічного процесу їх виготовлення, включаючи, термомеханічні режими кування і плющення і, що особливо актуально, режими попередньої та остаточної термічної обробки.

Для корпусів ВВЕР, що працюють при температурах 270–325 °С широко використовуються Cr–Mo–V і Cr–Ni–Mo–V зварювані сталі марок 15X2МФА (15X2МФА-а), 15X2НМФА (15X2НМФА-а, 15X2НМФА клас 1).

Зварювана теплостійка сталь 15X2МФА була розроблена близько 50 років тому і успішно застосовувалася для виготовлення російських атомних енергетичних реакторів як корабельного типу, так і реакторів атомних електростанцій середньої потужності. Сталь марки 15X2МФА-а підвищеної чистоти володіє найбільш високим опо-

ром радіаційному і тепловому окрихчуванню серед вітчизняних і зарубіжних сталей такого ж призначення, що визначає високий запас її експлуатаційної стабільності. Проте її вживання для товстостінних корпусних деталей сучасних реакторів було обмежене недостатнім рівнем міцності ($R_{p0,2}$ при $350\text{ }^{\circ}\text{C} \geq 396\text{ МПа}$) і прожарюваності, що визначає максимальну товщину, в якій забезпечуються необхідні властивості.

Підвищення одиничної потужності блоків АЕС призвело до збільшення розмірів і товщини стінок корпусів ВВЕР. З метою підвищення прожарюваності в крупних перерізах були розроблені сталі Cr–Ni–Mo–V композиції марок 15X2НМФА (15X2НМФА-а), що містять нікель до 1,5 %. Вони володіють вищими прожарюваними характеристиками і вищим рівнем міцності (при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ $R_{p0,2} \geq 441\text{ МПа}$) у порівнянні із безнікелевою композицією. Проте, численними дослідженнями було показано перевагу Cr–Mo–V композиції відносно опору тепловому і радіаційному окрихчуванню перед вітчизняними сталями, додатково легованими нікелем, а також перед зарубіжними реакторними сталями. Сталь 15X2НМФА(А) навіть при низькому вмісті шкідливих домішок має меншу радіаційну стійкість і чутливіша до теплового окрихчування, ніж сталь марки 15X2МФА-а, хоча і не поступається за цими характеристиками зарубіжним корпусним сталям Mn–Ni–Mo композиції (А-533, А-508 кл. 3). Нікель, як відомо, підвищує чутливість сталі до радіаційного і теплового окрихчування (рис. 1.9). При вмісті Ni більше 1,3 % дозова залежність зміни критичної температури крихкості стає досить крутою, що свідчить про збільшення інтенсивності процесу окрихчування і про можливу зміну самого механізму радіаційного пошкодження сталі. У зв'язку з цим в сталі марки 15X2НМФА-а, для деталей корпусів АЕС, що піддаються інтенсивному опроміненню, максимальний вміст нікелю було зменшено з 1,5 % до 1,3 % (сталь марки 15X2НМФА кл. 1).

З врахуванням накопиченого досвіду експлуатації матеріалів корпусів реакторів, а також результатів досліджень залежності теплового і радіаційного окрихчування від вмісту нікелю, виконаних в РНЦ КИ і ЦНІІ КМ. «Прометей», і що показали слабкий вплив нікелю до концентрацій менше 0,8 %, була розроблена нова марка сталі з вмістом нікелю в межах 0,6–0,8 %.

Зменшення прожарюваності унаслідок зниження вмісту нікелю на 0,5 % в порівнянні із сталлю марки 15X2НМФА кл. 1 компенсується

ся підвищенням вмісту хрому до 3,0 % і підвищенням мінімально допустимого вмісту вуглецю. Збільшення вмісту ванадію сприяє, підвищенню експлуатаційної стабільності за рахунок утворення температуростійкіших карбідів.

Враховуючи, що мідь і фосфор відіграють найважливішу роль в процесі радіаційного окрихчування корпусних сталей, вміст цих шкідливих домішок, що допускається, був знижений до 0,07 % і 0,007 %. Граничний рівень вмісту сірки, що створює негативний вплив на рівень в'язкості у вихідному стані, був також понижений до 0,007 %.

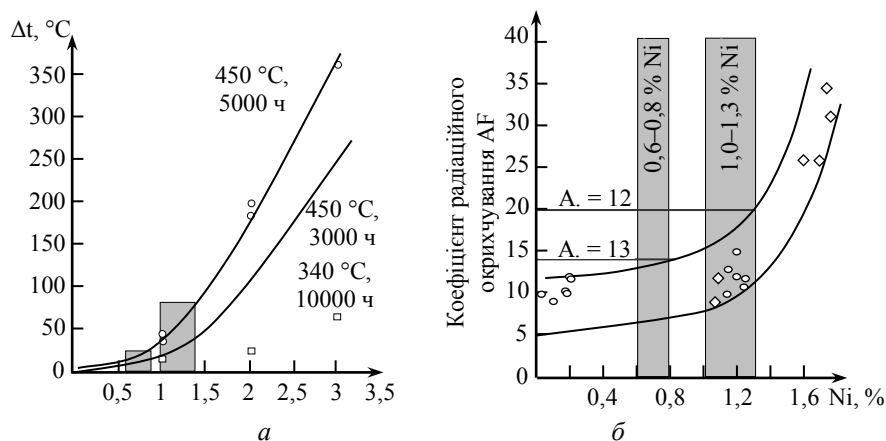


Рис. 1.9. Вплив нікелю на теплове (а) і радіаційне (б) окрихчування сталі типу 15Х2НМФА

Здобуття великих напівфабрикатів корпусних реакторних сталей з таким низьким вмістом шкідливих домішкових елементів стало можливим лише завдяки науковим і технічним досягненням металургії, металургійного машинобудування, а також розвитку методів і приладового оснащення експрес-аналізу хімічного складу.

Найважливішими проблемами при виготовленні масивних поковок із зливок більше 150 тонн є здобуття у можливе більший мірі гомогенності складу та ізотропної властивостей, а також дрібнозернистої бейнітно-мартенситної структури за всім обсягом заготовок.

З цією метою була розроблена і застосовується низка технологічних заходів, що включає:
на стадії виплавки:

- використання контрольованої по домішкових елементах шихти;
- використання спеціально підібраних модифікаторів, а також технології їх введення для глобулізації неметалічних включень із застосуванням обробки в установці позапічного рафінування і вакуумування;
- вживання особливих методів виплавки і рафінування металу для зниження міри зональної та осьової ліквацій;
- вживання вакуумного розливання;
- на стадії гарячої пластичної обробки:
- вибір оптимального режиму кування, що дозволяє уникнути перегріву і неконтрольованого зростання зерна;
- на стадії термічної обробки:
- вживання режимів попередньої та основної термічної обробки, що забезпечують відсутність флокенів і дрібнозернисту мартенситно-бейнітну структуру;
- вибір оптимального поєднання режимів основної та додаткових відпусток для здобуття необхідного співвідношення міцносних і пластичних властивостей.

Наступний матеріал присвячений питанню вибору оптимальних режимів термічної обробки.

Збільшення безпечного терміну служби корпусу реактора можна забезпечити за рахунок підвищення запасу крихкої міцності матеріалу корпусу реактора, тобто шляхом вживання сталі, що володіє високим рівнем в'язкості у вихідному стані (стані постачання) і низьким темпом деградації в'язких властивостей в умовах експлуатації.

Одним з резервів для досягнення цієї мети є подрібнення зерна при термічній обробці. Як відомо, при подрібненні зерна у сталі істотно знижується критична температура крихкості у вихідному стані та підвищуються експлуатаційні характеристики матеріалу. Підвищення експлуатаційної стабільності сталі у цьому випадку досягається завдяки послабленню окрихчуючої дії фосфору унаслідок зниження концентрації фосфору на міжзеренних кордонах. Крім того, енергоємність руйнування дрібнозернистої структури навіть при міжзеренному характері руйнування значно вища, ніж при крупному зерні, оскільки траєкторія поширення тріщини по кордонах зерен пов'язана із великим числом різких змін напряму, що поглинають енергію. Тому розробка режимів термічної обробки, що забезпечують здобуття дрібного зерна у крупних поковках, є актуальною задачею.

При виготовленні крупних поковок інтенсивне зростання зерна спостерігається в умовах, коли деформація при куванні має критичну міру, і кування завершується при високій температурі. Крім того, оскільки процес кування крупних напівфабрикатів здійснюється за велике число виносів, деякі частини поковки можуть піддаватися високотемпературному нагріву, без подальшої пластичної обробки, що також призводить до значного збільшення розміру зерен. Крупні поковки, як правило, мають яскраво виражену різнозернистість. Окрім наведених причин, це викликається різними мірами укова в різних частинах поковки. Згідно даним ВАТ «Іжорські заводи» розмір зерна у великогабаритній обичайці із сталі марки 15Х2НМФА кл.1 після попередньої термічної обробки коливався від 5-го до 3-го балу.

Найбільш небезпечні ці явища для сталей, схильних до структурної спадковості. При нагріві під гарт сталей, кристалографічно, що мають, впорядковану структуру (мартенсит, бейніт), за певних умов утворення аустеніту може не супроводжуватися подрібненням зерна, а наводити до відновлення форми і розмірів вихідних крупних аустенітних зерен і збереження первинного кристалографічного орієнтування після $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ перетворень. Під час фазової перекристалізації в процесі $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення при цьому не відбувається подрібнення кристалічної структури, що значно утрудняє задачу отримання дрібного зерна в крупній поковке.

Таким чином, всякий раз, коли виникає кристалографічна впорядкована мартенситна або бейнітна – грубозерниста структура, з'являється певна небезпека того, що при подальшому нагріві вище критичних точок не станеться звичного виправлення грубозернистої структури. Важливо, що відсутність перекристалізації при нагріві спостерігається як при швидкому, так і порівняно повільному нагріві.

Як показує досвід, вживані в даний час режими термічної обробки (як попередньої, так і остаточної), не завжди повністю усувають різнозернистість і крупнозернистість, що виникли при гарячій пластичній обробці, унаслідок чого не забезпечується низький рівень критичної температури крихкості та однорідність властивостей по товщині поковки.

Відповідно до літературних даних, при нагріві відпущеної сталі металографічно виявляються два механізми утворення аустеніту, міра реалізації яких залежить від легування сталі, вихідної структури і умов нагріву, особливо у міжкритичному інтервалі температур. Один з цих механізмів наводить до утворення аустеніту, орієнтаційно і

морфологічно пов'язаного з вихідною мартенситною (бейнітною) структурою і, отже, з аустенітом, з якого вона отримана. У граничному випадку цей механізм призводить до повного відновлення за величиною і за кристалографічним орієнтуванням вихідних зерен аустеніту – виправлення структури повністю відсутнє. Інший механізм призводить до виникнення нових, порівняно дрібних і рівноосних зерен аустеніту. При повному розвитку цього процесу досягається звичний ефект виправлення грубозернистої структури. Нерідко реалізується проміжний варіант, коли виникає складна структура, що є зернами відновленого аустеніту і розташовані по їх кордонах і в їх об'ємі нові зерна. Співвідношення цих складових залежить від міри перегрівання над точкою початку утворення аустеніту. При малому перенагріванні, тобто в умовах, ближчих до рівноважних, переважає фон відновленого аустеніту, при більшому перенагріванні переважають нові зерна.

Параметри чинників, від яких залежить чутливість сталі до структурної спадковості, взаємопов'язані і значною мірою залежать від її легування і структурного стану, і тому повинні вивчатися щодо конкретного складу і умов термічної обробки.

У роботах ФГУП ЦНІІ КМ. «Прометей» і ВАТ «Іжорські заводи» була досліджена схильність розробленої модифікації сталі 15Х2МФА-а з 0,6–0,8 % Ni до прояву структурної спадковості та зростання зерна. Дослідження проводилися на металі дослідно-промислової виплавки. Критичні точки при нагріві для даної сталі A_{c1} і A_{c3} складали 790 і 835 °С, відповідно. Заготовки з досліджуваної сталі були піддані високотемпературному нагріву (1200 °С, 2 години), що імітує нагрів під кування, з метою здобуття крупного зерна. Враховуючи, що попередня термічна обробка поковок корпусних реакторних сталей завжди закінчується операцією відпуску і що відпуск може робити значний вплив на прояв структурної спадковості, частина заготовок була відпущена при температурі 670 °С, а частина не піддавалася відпустці. Потім всі заготовки проходили повторний гарт від різних температур і відпуск при 670 °С, після чого досліджувалася мікроструктура. Швидкість нагріву під гарт складала приблизно 50 град/хв.

Дослідження показали, що при даній швидкості нагріву, у разі, коли сталь не піддавалася відпустці після гарту з 1200 °С, утворюється складна структура, що є зернами встановленого вихідного аустенітного зерна із сіткою дрібних зерен по їх кордонах. Ця структура спостерігається до температури нагріву під повторний гарт ~ 950 °С, піс-

ля чого при подальшому підвищенні температури аустенізації відбувається подрібнення зерна унаслідок рекристалізації, що протікає під впливом фазового наклепу (рис. 1.10). Причиною «зернограничного ефекту» (неврегульоване перетворення, локалізоване по кордонах зерен) у даному випадку є, вочевидь, процеси відпуску, здатні протікати при нагріві під повторний гарт в області субкритичних температур. При цьому виділення карбідів спочатку відбувається по кордонах аустенітних зерен, внаслідок чого прикордонні області аустеніту зазнають розпад на ферито-карбідну суміш в якнайповнішій мірі. Крім того, причиною «зернограничного ефекту» можуть бути наявні в прикордонних зонах спотворення кристалічної решітки. Проте ці спотворення не унеможливають впорядкованого перетворення при вищих швидкостях нагрівання.

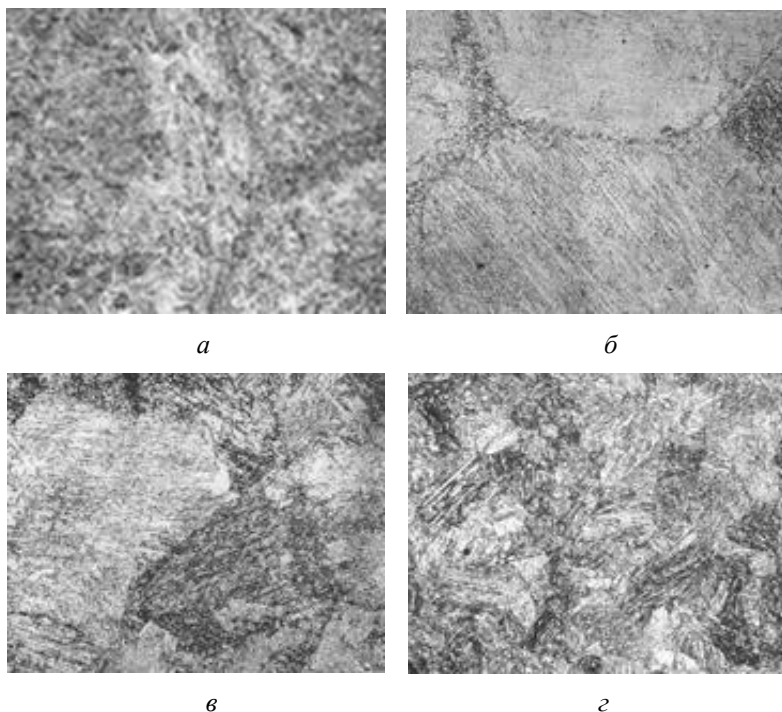


Рис. 1.10. Мікроструктура модифікації сталі 15Х2МФА-а з 0,6–0,8 % Ні після гарту від 1200 °С і подальшого нагріву зі швидкістю ~50 град/хв до температур: а – 830 °С; б – 900 °С; в – 950 °С; г – 1100 °С (× 100)

Кардинальним чином картина мінялася при проведенні відпустки при 670 °С після гарту з 1200 °С. Як показав експеримент, при досліджуваній швидкості нагріву проведення попередньої відпустки усуває схильність сталі до структурної спадковості, та при повторному гарті вже від температури ~ 900 °С відбувається перекристалізація та подрібнення зерна. При повторному гарті від температур вище 1000 °С мають місце процеси збиральної рекристалізації, зерен, що наводять до їх зростання (рис. 1.11).

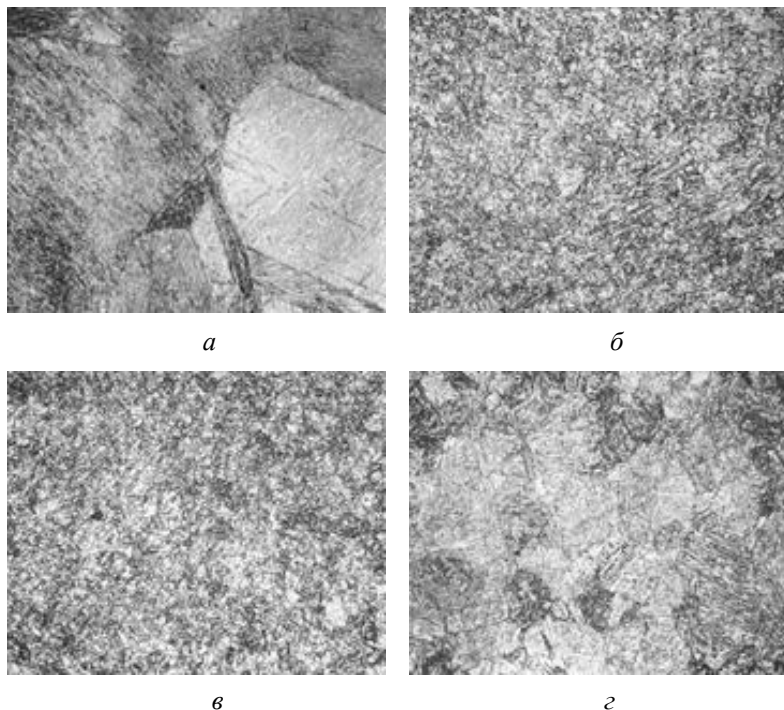


Рис. 1.11. Мікроструктура модифікації сталі 15Х2МФА-а з 0,6–0,8 % Ні після гарту від 1200 °С і відпусток при 670 °С (*a* – вихідний стан) і подальшого нагріву з швидкістю ~50 г/хв. до температур: *б* – 900 °С; *в* – 950 °С; *г* – 1100 °С (× 100)

Відповідно з класичними роботами про структурну спадковість, при повільному ($\leq 1,5$ град/хв) нагріві, коли аустеніт утворюється в умовах, близьких до рівноважних, також відбувається впоряд-

коване перетворення $\alpha \rightarrow \gamma$ і відновлення вихідного зерна. У цих умовах прискорення нагріву, навпаки, заважає відновленню первинного зерна аустеніту і сприяє утворенню глобулярного аустеніту, слабо або зовсім не пов'язаного орієнтаційно з вихідною структурою. Прискорення нагрівання, в даному випадку сприяє фазовій перекристалізації. При цьому якщо вихідна структура є двофазною ферито-карбідною сумішшю і нагріванням виробляється зі швидкістю, при якій можливі необхідні дифузійні процеси, відновлений аустеніт, що утворюється, як і при швидкому нагріві невідпущеного мартенситу, структурно нестабільний і зазнає рекристалізацію при подальшому підвищенні температури.

Вивчення прояву структурної спадковості при повільному нагріві представляє великий практичний інтерес, оскільки швидкість нагріву менше $1 \pm 1,5$ град/хв, при якій для багатьох сталей реалізується ефект відновлення зерна, приблизно відповідає практичним умовам нагріву великогабаритних виробів.

У зв'язку з цим на високотемпературному мікроскопі НМ-4 проводилося вивчення кінетики зростання аустенітного зерна в інтервалі температур від 900 °С до 1050 °С при швидкості нагріву 1,5 град/хв. після гарту з 1200 °С і відпустками при 670 °С. Цей експеримент показав, що за заданих умов (повільний нагрів і попередня відпустка) не відбувається повне відновлення надкрупного аустенітного зерна в результаті впорядкованого перетворення. У процесі $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворення утворювалися дрібні слабзорієнтовані аустенітні зерна, що мабуть не мають на своїх кордонах захисних дефектних шарів. При подальшому нагріванні відбувалося зростання окремих аустенітних зерен за допомогою об'єднання декількох дрібних, внаслідок чого вже у початковий період ізотермічної витримки при температурах аустенізації (900–960) °С формувалася структура з яскраво вираженою різнозернистістю. При подальшому збільшенні витримки зміни були не настільки значні і протікали повільніше. Збільшення витримки більше 30–40 хв. до 2 годин не викликали помітної зміни зернистої структури. Підвищення температури аустенізації (до 930, 960, 1000 і 1050 °С) не призвело до помітних змін у кінетиці утворення і зростання зерен. Таким чином, основні зміни структури відбувалися в процесі нагріву до заданої температури. При цьому на початок ізотермічної витримки при температурах 930 °С і 960 °С утворювалася структура з високою мі-

рою різнозернистості, на початок ізотермічних витримок при 1000 °С і 1050 °С зерно було більшим, але міра різнозернистості менша. Розмір зерна відповідав 2–4 балу. Слід зазначити, що в процесі витримки при 930 °С і 960 °С спостерігалось вибіркове зростання окремих зерен. Мабуть при повільній швидкості нагріву і наявності попередньої відпустки реалізується змішаний характер перетворення, коли разом з частковим відновленням аустенітних зерен ми спостерігаємо утворення нових рівноважних аустенітних зерен.

Таким чином, проведене дослідження показало, що попередня відпустка перешкоджаючи повному відновленню крупного зерна, отриманого на стадії гарячої пластичної обробки, не забезпечує здобуття дрібнозернистої однорідної структури.

Найбільш надійним і ефективним засобом усунення наслідків високотемпературних нагрівів у структурі сталі є відпал з розпадом аустеніту на ферито-перлітні рівні [6]. В результаті евтектоїдного перетворення вже в процесі охолодження від температури аустенітизації зерна аустеніту розбиваються на ферито-перлітні колонії, кожен з яких можна розглядати як самостійне зерно; таким чином, кристалічна структура сталі рафінується вже самим процесом розпаду аустеніту. Дослідження, проведене для сталі з 0,6–0,8 % нікелю (при моделюванні умов термічної обробки у виробничих умовах) показало значну ефективність вживання «перлітизації» для подрібнення зерна.

Режими термічної обробки, визначені нормативними документами, не завжди повною мірою забезпечують досягнення вказаних цілей. Тому були запропоновані вдосконалені режими, що володіють цілим рядом переваг в порівнянні з традиційними.

На відміну від вживаних режимів, у запропонований цикл попередньої термообробки (рис. 1.12) включена ізотермічна витримка при температурі мінімальної стійкості аустеніту з метою забезпечення розпаду аустеніту з утворенням ферито-перлітної структури при охолодженні після нагріву вище A_{C3} для усунення схильності сталі до прояву структурної спадковості при повторному нагріві. При цьому аустенітні зерна зазнають фазової перекристалізації з подрібненням зерна при переході $A \rightarrow F + P$. Крім того, температуру аустенітизації було запропоновано підвищити до температури рекристалізації аустеніту з метою додаткового подрібнення зерна

при нагріві вище A_{C3} . Копеж запропоновано проводити при температурі мінімальної стійкості аустеніту для забезпечення гарантованого протікання перетворення $A \rightarrow \Phi + \Pi$ вже на цій стадії.

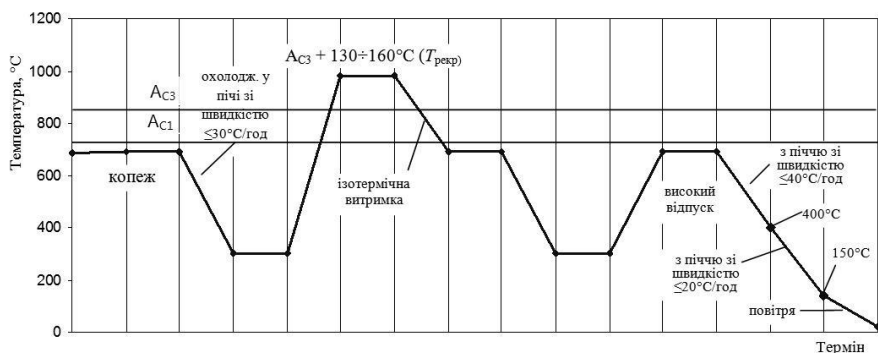


Рис. 1.12. Вдосконалений режим попередньої термічної обробки великогабаритних поковок

Всі вказані заходи на стадії попередньої термічної обробки забезпечують видалення водню з крупної поковки і рівномірний розподіл водню, що залишився, по перерізу поковки, що надійно оберігає заготовку від виникнення флокенів. Крім того, проведення вдосконалених режимів попередньої термічної обробки поковок сприяє подрібненню і вирівнюванню зерна в поковці ще на стадії попередньої термічної обробки.

Вдосконалений режим остаточної термічної обробки включає також рівень ізотермічної витримки при температурі мінімальної стійкості аустеніту для забезпечення протікання розпаду аустеніту на ферито-перлітну суміш з метою додаткового подрібнення зерна після першої аустенітизації (рис. 1.13).

Температура першої аустенітизації при цьому відповідає температурі рекристалізації аустеніту, що забезпечує додаткове подрібнення зерна на стадії нагріву вище A_{C3} . Температура подальшого гарту повинна забезпечити максимальне розчинення карбідної фази для досягнення необхідної міри легування аустеніту і, як наслідок, прожарюваності заготовки по товщині, а також відпускостійкості при проведенні подальших відпусток. Визначення оптимальних параметрів останньої аустенітизації представляється найбільш важливим завданням, оскільки в результаті проведення ізотермічної ви-

тримки при температурі мінімальної стійкості аустеніту карбідна фаза, що утворюється, є стабільнішою і більшою, для її розчинення потрібні певні температурно-часові умови. Проведене дослідження показало, що при неоптимальних температурно-тимчасових параметрах аустенізації відбувається неповне розчинення карбідної фази і з-образні криві на термокінетичних діаграмах перетворення аустеніту зрушуються вліво, що є ознакою погіршення роботи реактора.

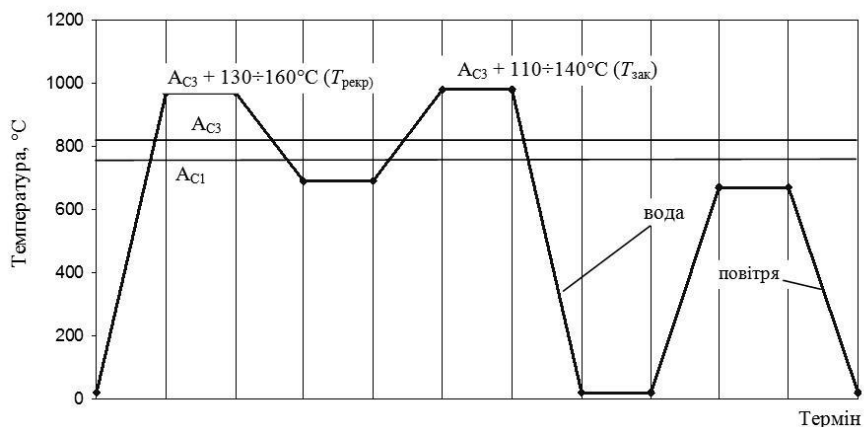
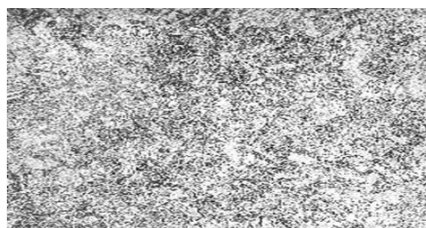


Рис. 1.13. Вдосконалений режим остаточної термічної обробки великогабаритних поковок

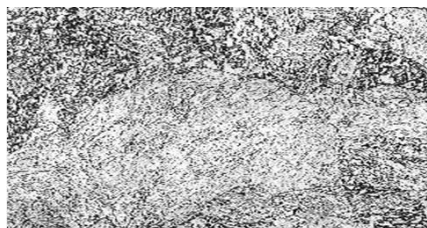
Термічна обробка великогабаритних дослідно-промислових обичайок змінного перерізу товщиною 420–525 мм і 320–420 мм з модифікації сталі 15X2МФА-а з 0,6–0,8 % Ni за запропонованою технологією, включаючою «перлітизацію» на стадії попередньої та основної термічної обробки, забезпечила здобуття в товщині цих заготовок дрібнозернистої бейнітно-мартенситної структури (рис. 1.14) і високих значень міцності і в'язкості (табл. 1.3). Рівень механічних властивостей, отриманий на металі цих обичайок після основної термічної обробки, що складається з подвійного гарту і високої відпустки, був нижчим, особливо у великих перерізах, а розмір зерна більший.



a



б



в



г

Рис. 1.14. Мікроструктура дослідно-промислових обичайок змінного перерізу товщиною 420–525 мм і 320–420 мм з модифікації сталі 15Х2МФА-а з 0,6–0,8 % Ні після різних термічних обробок: *a, в* – мікроструктура обичайки завтовшки 420–525 мм (у товщині 420 мм) після подвійного гарту і високої відпустки; *б, г* – мікроструктура обичайки завтовшки 320–420 мм (у товщині 420 мм) після аустенізації з «перлітизацією» і високою відпусткою

Таким чином, пропоновані вдосконалені режими попередньої та остаточної термічної обробки великогабаритних поковок забезпечують запобігання дефектам (флокенів, тріщин), здобуття однорідної по перерізу дрібнозернистої структури оброблюваних поковок, зниження вихідного рівня критичної температури крихкості ($T_{к0}$) і повинні сприятливо впливати на зменшення зрушення критичної температури крихкості в результаті опромінення (ΔT_F).

Необхідно відзначити, що кожен технологічний прийом дає свій вклад у формування високої металургійної якості, гомогенності складу, технологічних і експлуатаційних властивостей металу. Як показала практика, лише їх спільне використання є успішним.

Таблиця 1.3

**Механічні властивості проб основного металу
дослідно-промислових обичайок змінного перерізу товщиною
420–525 мм і 320–420 мм з модифікації сталі 15Х2МФА-а з 0,6–0,8 % Ні**

	Тов-щина, мм	Вид термічної обробки	Механічні властивості при 350 °С				$T_{\text{ко}}, ^\circ\text{C}$
			σ_y , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ϵ , %	
Дослідно-промисло-ва обичай-ка завтов-шки 420–525 мм	420	Подвійний гарт + висока відпустка	560	490	17,0	76,0	–15
	525		550	475	17,0	76,0	–35
	420	Аустенізація з «перлітизацією»+ висока відпустка	610	540	15,5	76,0	–55
	525		620	550	15,0	74,0	–55
Дослідно-промисло-ва обичай-ка завтов-шки 320–420 мм	320	Подвійний гарт + висока відпустка	580	500	17,5	76,0	–45... –65
	420		560	485	17,0	80,0	–35... –45
	320	Аустенізація з «перлітизацією»+ висока відпустка	590	510	18,0	77,0	–55
	420		620	550	17,0	77,0	–55

Контрольні запитання до розділів 1.4.–1.5.

1. Пояснити прикладний вигляд класифікації матеріалів та речовин.
2. Поняття ударна в'язкість, легування, легована сталь.
3. Ефект пам'яті в матеріалознавстві і надпровідність.
4. Ефекти Купера і Джозефсона.
5. Пояснити терміни надпровідний магніт, металкрілати і металіди.
6. Пояснити терміни: металізація, металоїди, металокераміка і металопаповнені пластики.
7. Пояснити терміни: металооптика, металоорганічні з'єднання і елементоорганічні з'єднання.
8. Пояснити терміни: металопласт, конструкційний матеріал, металопротейди і металоферменти.
9. Які властивості притаманні металам?

10. Пояснити терміни: кермети, жароміцність, жаротривкість і комплекс їх властивостей: опір повзучості, тривала міцність і жаростійкість.
11. Пояснити, чому метали та їх сплави мають переважно металевий хімічний зв'язок.
12. Пояснити поняття: композиційні матеріали.
13. У чому різниця фериту, аустеніту і γ -заліза?
14. Пояснити різницю структур: аустеніт, ферит, цементит, перліт, ледебурит, мартенсит, що позначають буквами А, Ф, Ц, П, Л і М.
15. Класифікація сталей за призначенням.
16. Класифікація сталей за категоріями якості.
17. Класифікація сталей за хімічним складом.
18. Класифікація сталей за вмістом вуглецю.
19. Класифікація сталей за вмістом легуючих домішок.
20. Класифікація сталей до і після їх термічних обробок, відпалу або нормалізації.
21. Класифікація сталей за структурою на ферито-перлітові (доевтектоїдні); перлітові (евтектоїдні) із структурою лише перліту; заевтектоїдні, в структурі яких перліт і надлишковий цементит або карбід.
22. Класифікація сталей за структурами після нормалізації легованих сталей: перлітовий, мартенситний, аустенітний, феритний і ледебуритний.
23. Пояснити, чому конструкційні сталі за якістю можуть бути трьох категорій?
24. Пояснити кристалічну структуру сталі: об'ємноцентровану кубічну (ОЦК), феритний клас сталей з кристалічною структурою Fe_α і гранецентровані кубічні (ГЦК).
25. Покращення сталей.
26. Ресорно-пружинні сталі.
27. Пояснити термін троостит.
28. Підшипникові сталі.
29. Корозійностійкі сталі.
30. Жароміцні сталі при $T = 500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$.
31. Сталь 40Х10С2М мартенситного класу для виготовлення клапанів двигунів внутрішнього згорання.
32. Сталь 15Х25Т феритного класу для труб теплообмінників ($T = \text{до } 1050\text{ }^\circ\text{C}$).

33. Сталь 12X18H10T аустенітного класу.
34. Інструментальні сталі для ріжучого та вимірювального інструменту.
35. Легкі конструкційні матеріали.
36. Триплекси та їх використання.
37. Неметалеві конструкційні матеріали.
38. Легкі сплави та їх застосування.
39. Корундовий мікроліт та його використання.
40. Навести приклади матеріалів, з яких будують реактори, що працюють при високій температурі в полі нейтронів γ -квантів і уламків ділення.
41. Технологічні аспекти, що забезпечують створення корпусних матеріалів для водо-водяних реакторів підвищеної безпеки і ресурсу.
42. Коли виникає кристалографічно впорядкована мартенситна або бейнітна – грубозерниста структура, з'являється певна небезпека того, що при подальшому нагріві вище критичних точок не станеться звичного виправлення грубозернистої структури?
43. Дати пояснення, чому у граничному випадку є механізм, що наводить до повного відновлення по величині і по кристалографічному орієнтуванню вихідних зерен аустеніту – виправлення структури повністю відсутнє, а інший механізм призводить до виникнення нових, порівняно дрібних і рівноосних зерен аустеніту?
44. Як вдосконалити режими попередньої та остаточної термічної обробки великогабаритних поковок для запобігання дефектів (флокенов, тріщин)?

1.6. Пружність матеріалів [11]

Дія зовнішніх сил на тверде тіло наводить до виникнення в точках його об'єму напружень і деформацій. При цьому напружений стан у точці, зв'язок між напруженнями на різних майданчиках, що проходять через цю точку, визначаються рівняннями статички і не залежать від фізичних властивостей матеріалу. Деформований стан, зв'язок між переміщеннями і деформаціями встановлюються із залученням геометричних або кінематичних міркувань і також не залежать від властивостей матеріалу. Для того, щоб вста-

новити зв'язок між напруженнями і деформаціями, необхідно враховувати реальні властивості матеріалу і умови навантаження. Математичні моделі, що описують співвідношення між напруженнями і деформаціями, розробляються на основі експериментальних даних. Ці моделі повинні з достатньою точністю відображати реальні властивості матеріалів і умови навантаження.

Найбільш поширеними для конструкційних матеріалів є моделі пружності та пластичності. Пружність – властивість тіла змінювати форму і розміри під дією зовнішніх навантажень і відновлювати вихідну конфігурацію при знятті навантажень. Математично властивість пружності виражається у встановленні взаємно однозначної функціональної залежності між компонентами тензора напружень і тензора деформацій. Властивість пружності відображає не лише властивості матеріалів, але і умови навантаження. Для більшості конструкційних матеріалів властивість пружності виявляється при помірних значеннях зовнішніх сил, що призводять до малих деформацій, і при малих швидкостях навантаження, коли втрати енергії за рахунок температурних ефектів малі та ними нехтують. Матеріал називається лінійно-пружним, якщо компоненти тензора напружень і тензора деформацій зв'язані лінійними співвідношеннями.

При високих рівнях навантаження, коли в тілі виникають значні деформації, матеріал частково втрачає пружні властивості: при розвантаженні його первинні розміри і форма повністю не відновлюються, а при повному знятті зовнішніх навантажень фіксуються залишкові деформації. У цьому випадку залежність між напруженнями і деформаціями перестає бути однозначною. Ця властивість матеріалу називається пластичністю. Нагромаджені в процесі пластичної деформації – залишкові деформації називаються пластичними.

Високий рівень навантаження може викликати руйнування, тобто розділення тіла на частини. Тверді тіла, виконані з різних матеріалів, руйнуються при різній величині деформації. Руйнування носить крихкий характер при малих деформаціях і відбувається, як правило, без помітних пластичних деформацій. Таке руйнування характерне для чавуну, легированих сталей, бетону, скла, кераміки і деяких інших конструкційних матеріалів. Для маловуглецевих сталей, кольорових металів, пластмас характерний пластичний тип руйнування за наявності значних залишкових деформацій. Проте підрозділ матеріалів за характером руйнування на крихкі і пластичні досить

умовний, він, зазвичай, відноситься до деяких стандартних умов експлуатації. Один і той же матеріал може поводитися залежно від умов (температура, характер навантаження, технологія виготовлення тощо), як крихкий або як пластичний. Наприклад, пластичні при нормальній температурі матеріали руйнуються як крихкі при низьких температурах. Тому правильніше говорити не про крихкі та пластичні матеріали, а про крихкий або пластичний стан матеріалу.

Нехай матеріал є лінійно-пружним та ізотропним. Розглянемо елементарний об'єм, що знаходиться в умовах одноосового напруженого стану (рис. 1.15).

Тензор напружень має вигляд

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

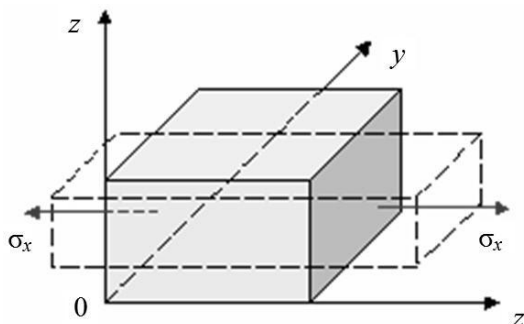


Рис. 1.15. Напружений стан

При такому навантаженні відбувається збільшення розмірів у напрямі осі $0x$, що характеризується лінійною деформацією $\epsilon_x(\sigma_x)$, пропорційною величині напруження

$$\epsilon_x(\sigma_x) = \epsilon_x E \quad (1.2)$$

Це співвідношення є математичним записом закону Гука, що встановлює пропорційну залежність між напруженням і відповідною лінійною деформацією при напруженому стані. Коефіцієнт пропор-

ційності E називається модулем повздовжньої пружності або модулем Юнга. Він має розмірність напруження.

Разом із збільшенням розмірів у напрямі дії напруження σ_x відбувається зменшення розмірів у двох ортогональних напрямках (рис. 1.15). Відповідні деформації позначимо через $\varepsilon_y(\sigma_x)$ і $\varepsilon_z(\sigma_x)$, причому ці деформації негативні при позитивних σ_x і пропорційні ε_z :

$$\varepsilon_y(\sigma_x) = -\mu \varepsilon_x(\sigma_x), \quad \varepsilon_z(\sigma_x) = -\mu \varepsilon_x(\sigma_x). \quad (1.3)$$

Коефіцієнт пропорційності μ називається коефіцієнтом Пуассона, який через ізотропність матеріалу однаковий для обох ортогональних напрямів.

Співвідношення, аналогічні (1.2) і (1.3), у разі одноосного навантаження у напрямі осей Oy , Ox напруженнями σ_y , σ_z , відповідно, мають вигляд

$$\begin{aligned} \varepsilon_y(\sigma_x) &= \sigma_y / E, & \varepsilon_x(\sigma_y) &= -\mu \varepsilon_y(\sigma_y), \\ \varepsilon_z(\sigma_y) &= -\mu \varepsilon_y(\sigma_y), \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_z(\sigma_z) &= \sigma_z / E, & \varepsilon_x(\sigma_z) &= -\mu \varepsilon_z(\sigma_z), \\ \varepsilon_y(\sigma_z) &= -\mu \varepsilon_z(\sigma_z). \end{aligned} \quad (1.5)$$

При одночасній дії напруження з трьох ортогональних осей, коли відсутня дотичне напруження, для лінійно-пружного матеріалу справедливий принцип суперпозиції (накладення рішень):

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \varepsilon_x(\sigma_x) + \varepsilon_x(\sigma_y) + \varepsilon_x(\sigma_z), \\ \varepsilon_y &= \varepsilon_y(\sigma_x) + \varepsilon_y(\sigma_y) + \varepsilon_y(\sigma_z), \\ \varepsilon_z &= \varepsilon_z(\sigma_x) + \varepsilon_z(\sigma_y) + \varepsilon_z(\sigma_z), \end{aligned} \quad (1.6)$$

З врахуванням формул (1.2)–(1.5) отримаємо

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= (1/E)[\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)], \\ \varepsilon_y &= (1/E)[\sigma_y - \mu(\sigma_x + \sigma_z)], \\ \varepsilon_z &= (1/E)[\sigma_z - \mu(\sigma_x + \sigma_y)], \end{aligned} \quad (1.7)$$

Дотичні напруження викликають кутові деформації, причому при малих деформаціях вони не впливають на зміну лінійних розмірів, і отже, на лінійні деформації. Тому вони справедливі також у разі довільного напруженого стану і виражають так званий узагальнений закон Гука.

Кутова деформація γ_{xy} обумовлена дотичним напруженням τ_{xy} , а деформації γ_{xz} і γ_{yz} – відповідно напруженнями τ_{xz} і τ_{yz} . Між відповідними дотичними напруженнями і кутовими деформаціями для лінійно-пружного ізотропного тіла існують пропорційні залежності

$$\begin{aligned}\gamma_{xy} &= \tau_{xy}/G, \\ \gamma_{xz} &= \tau_{xz}/G, \\ \gamma_{yz} &= \tau_{yz}/G,\end{aligned}\tag{1.8}$$

які виражають закон Гука при зсуві. Коефіцієнт пропорційності G називається модулем зсуву. Суттєво, що нормальні напруження не впливають на кутові деформації, оскільки при цьому змінюються лише лінійні розміри відрізків, а не кути між ними (рис. 1.16).

Лінійна залежність існує також між середнім напруженням, пропорційним першому інваріанту тензора напружень, і об'ємною деформацією, співпадаючою з першим інваріантом тензора деформацій:

$$\Theta = \sigma_0/K.\tag{1.9}$$

Відповідний коефіцієнт пропорційності K називається об'ємним модулем пружності.

У формули (1.2)–(1.9) входять пружні характеристики матеріалу E , μ , G і K , що визначають його пружні властивості. Проте ці характеристики не є незалежними. Для ізотропного матеріалу незалежними пружними характеристиками є дві, зазвичай, вибираються модуль пружності E і коефіцієнт Пуассона μ . Аби виразити модуль зсуву G через E і μ , розглянемо плоску деформацію зсуву під дією дотичних напружень τ (рис. 1.16).

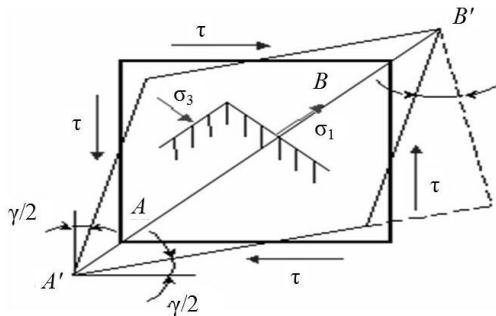


Рис. 1.16. Плоска деформація зсуву

Для спрощення перетворень використовуємо квадратний елемент із стороною a . Обчислимо головне напруження $\sigma_1 = \tau$, $\sigma_3 = \tau$. Це напруження діє на майданчиках, розташованих під кутом $\pi/4$ до вихідних майданчиків. З рис. 1.16 знайдемо зв'язок між лінійною деформацією ε_1 у напрямі дії напруження σ_1 і кутовою деформацією γ . Велика діагональ ромба, що характеризує деформацію ε_1 , рівна

$$A'B' = [(a + a \operatorname{tg} \gamma)^2 + a^2]^{1/2}$$

Для малих деформацій $\operatorname{tg} \gamma \approx \gamma$, $\gamma_2 \ll \gamma_1$, $(1 + \gamma)^{1/2} \approx 1 + \gamma/2$. Враховуючи ці співвідношення

$$A'B' = a\sqrt{2} (1 + \gamma/2).$$

До деформації ця діагональ мала розмір $AB = a(2)^{1/2}$. Тоді матимемо

$$\varepsilon_1 = (A'B' - AB)/AB = [a\sqrt{2} (1 + \gamma/2) - a\sqrt{2}] / a\sqrt{2} = \gamma/2.$$

З узагальненого закону Гуку (1.5) отримаємо

$$\varepsilon_1 = (1/E)(\sigma_1 - \mu\sigma_3) = \tau(1 + \mu)/E,$$

звідки

$$\gamma = 2\tau (1 + \mu)/E.$$

Порівняння отриманої формули із записом закону Гука при зсуві (1.8) дає

$$G = E/[2(1 + \mu)] \quad (1.10)$$

Складемо три співвідношення пружності (1.7)

$$\Theta = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = [(1 - 2\mu)/E](\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z) \quad (1.11)$$

У результаті отримаємо

$$\Theta = 3\sigma_0(1 - 2\mu)/E.$$

Порівнюючи цей вираз з об'ємним законом Гука (1.9), приходимо до результату

$$K = E/[3(1 - 2\mu)].$$

Механічні характеристики E , μ , G і K визначаються після обробки експериментальних даних випробувань зразків на різні види наван-

тажень. З фізичного сенсу всі ці характеристики не можуть бути негативними. Крім того, з останнього виразу виходить, що коефіцієнт Пуассона для ізотропного матеріалу не перевищує значення $1/2$. Таким чином, отримуємо наступні обмеження для пружних сталих ізотропного матеріалу:

$$E > 0, \quad G > 0, \quad K > 0, \quad 0 \leq \mu \leq 1/2,$$

Граничне значення $\mu \rightarrow 1/2$ наводить до граничного значення $K \rightarrow \infty$, що відповідає нестискуваному матеріалу ($\Theta \rightarrow 0$ при $\sigma_0 \neq 0$). На закінчення виразимо із співвідношень пружності (1.7) напруження через деформації. Запишемо перше із співвідношень (1.7) у вигляді

$$\varepsilon_x = [\sigma_x (1 + \mu) - \mu(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)]/E,$$

З використанням рівності (1.11) матимемо

$$\varepsilon_x = [\sigma_x(1 + \mu)/E] - [\mu\Theta/(1 - 2\mu)],$$

звідки

$$\varepsilon_x = [\varepsilon_x E/(1 + \mu)] + [\mu\Theta/(1 + \mu)(1 - 2\mu)].$$

Аналогічні співвідношення можна вивести для σ_x і σ_y . В результаті отримаємо

$$\begin{aligned} \sigma_x &= 2G \varepsilon_x + \lambda\Theta, \\ \sigma_y &= 2G \varepsilon_y + \lambda\Theta, \\ \sigma_z &= 2G \varepsilon_z + \lambda\Theta, \end{aligned} \tag{1.12}$$

Тут використано співвідношення (1.10) для модуля зсуву. Крім того, введено позначення

$$\lambda = [\mu EK/(1 + \mu)(1 - 2\mu)] - 2G/3.$$

1.6.1. Потенціальна енергія пружної деформації

Розглянемо спочатку елементарний об'єм $dV = dx dy dz$ в умовах напруженого стану (рис. 1.15). Умовно закріпимо майданчик $x = 0$ (рис. 1.17).

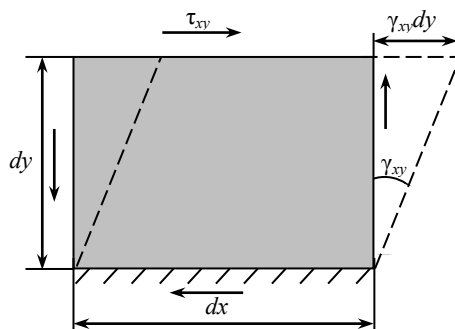


Рис. 1.17. Розрахункова схема зсувної енергії

На протилежний майданчик діє сила $\sigma_x dydz$. Ця сила здійснює роботу на переміщенні $\epsilon_x dx$. При збільшенні напружень від нульового рівня до значення σ_x відповідна деформація через закон Гука також збільшується від нуля до значення ϵ_x , а робота пропорційна заштрихованій на рис. 1.18 площі: $dA = 0,5\sigma_x\epsilon_x dV$.

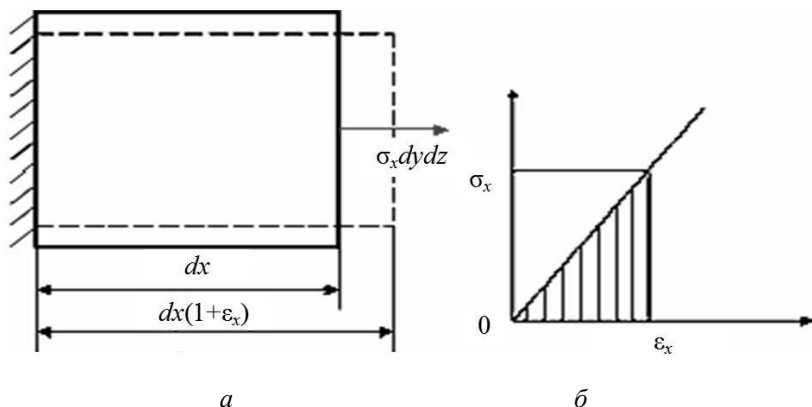


Рис. 1.18. Розрахункова схема енергії деформації (а) і лінійний закон опору $\sigma(\epsilon)$ (б)

Якщо нехтувати кінетичною енергією і втратами, пов'язаними з тепловими, електромагнітними і іншими явищами, то через закон збереження енергії здійснювана робота перейде у потенційну енергію, що нагромаджується в процесі деформації: $dA = dU = 0,5\sigma_x\epsilon_x dV$. Величи-

мації, що має сенс потенціальної енергії, накопичений в одиниці об'єму тіла. У разі одноосного напруженого стану

$$\Phi = 1/2 \sigma_x \epsilon_x$$

При одночасній дії напружень σ_x , σ_y і σ_z на головних майданчиках (тобто за відсутності дотичного напруження) потенціальна енергія дорівнює сумі робіт, що здійснюються силами $\sigma_x dydz$, $\sigma_y dx dz$, $\sigma_z dx dy$ на відповідних переміщеннях $\epsilon_x dx$, $\epsilon_y dy$, $\epsilon_z dz$. Питома потенціальна енергія дорівнює

$$\Phi = 1/2 (\sigma_x \epsilon_x + \sigma_y \epsilon_y + \sigma_z \epsilon_z). \quad (1.13)$$

В окремому випадку чистого зсуву в площині $0xy$, наведеному на рис. 1.18, сила $\tau_{xy} dx dz$ здійснює роботу на переміщенні $\gamma_{xy} dy$. Відповідна цьому випадку питома потенціальна енергія деформації дорівнює

$$\Phi = 1/2 \tau_{xy} \gamma_{xy}.$$

Подібні співвідношення матимуть місце при зсуві в інших площинах.

У загальному випадку напружено-деформованого стану матимемо

$$\Phi = 1/2 (\sigma_x \epsilon_x + \sigma_y \epsilon_y + \sigma_z \epsilon_z + \tau_{xy} \gamma_{xy} + \tau_{xz} \gamma_{xz} + \tau_{yz} \gamma_{yz}). \quad (1.14)$$

Якщо деформації виразити через напруження за допомогою співвідношень пружності (1.7) і (1.8), то отримаємо еквівалентну форму запису через компоненти тензора напружень

$$\begin{aligned} \Phi = (1/2E)[\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 - 2\mu(\sigma_x \sigma_y + \sigma_x \sigma_z + \sigma_y \sigma_z)] \\ + (1/2G)(\tau_{xy}^2 + \tau_{xz}^2 + \tau_{yz}^2). \end{aligned} \quad (1.15)$$

Виразив напруження через деформації з використанням співвідношень (1.8) і (1.12), отримаємо ще одну форму запису для Φ – через компоненти тензора деформацій

$$\Phi_\epsilon = G[\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2 + \epsilon_z^2 + (\mu \Theta^2 / 1 - 2\mu) + (1/2)(\gamma_{xy}^2 + \gamma_{xz}^2 + \gamma_{yz}^2)].$$

Ще одну форму запису для питомої потенціальної енергії деформації отримаємо, розклавши тензори напружень і деформацій на кульові тензори і девіатори. В результаті (1.14) можна привести до однієї з форм

$$\begin{aligned} \Phi = (1/2)(\sigma_0 \Theta + \tau \gamma) = (1/2)(K \Theta^2 + G \gamma^2) = \\ = (1/2)[(\sigma_z^2 / K) + (\tau^2 / G)]. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Тут введені позначення для τ – інтенсивності дотичних напружень і γ – інтенсивності деформацій зсуву, які виражаються через другі інваріанти $J_2(d\sigma)$ і $J_2(d\epsilon)$ девіаторів тензора напружень і тензора деформацій таким чином:

$$\tau^2 = -J_2(d\sigma), \quad \gamma^2 = -4J_2(d\epsilon).$$

Перші доданки в (1.14) відповідають додатку кульових складових тензорів напружень і деформацій, а другі – добутку девіаторних складових. Оскільки кульовий тензор характеризує зміну об'єму, а девіатор – зміну форми, то співвідношення (1.16) можна інтерпретувати як розкладання питомої потенціальної енергії на дві складові: $\Phi = \Phi_0 + \Phi_\phi$, де Φ_0 відповідає зміні об'єму без зміни форми, а Φ_ϕ – зміні форми без зміни об'єму. Перша складова обчислюватиметься через компоненти тензора напружень таким чином:

$$\Phi_0 = [(1 - 2\mu)/6E](\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)^2. \quad (1.17)$$

Питому потенціальну енергію зміни форми простіше знайти не через інтенсивність дотичних напружень, а як різницю $\Phi - \Phi_0$. Віднімаючи (1.6) з (1.14), після перетворень отримаємо

$$\begin{aligned} \Phi_\phi = & [(1 + \mu)/3E] [\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 - (\sigma_x\sigma_y + \sigma_x\sigma_z + \sigma_y\sigma_z)] \\ & + [(1 - 2\mu)/2G] (\tau_{xy}^2 + \tau_{xz}^2 + \tau_{yz}^2). \end{aligned} \quad (1.18)$$

1.7. Ефект пам'яті форми, механізм і особливості

Ефект пам'яті форми (ЕПФ) мають самовідтворюючі матеріали, у т.ч. метали, відкриття яких по праву розглядається як одне з найзначніших досягнень матеріалознавства, в даний час інтенсивно досліджується та у ряді випадків успішно застосовується в техніці, медицині, будівництві, тощо.

Донедавна непружну деформацію розглядали як пластичну і вважали її безповоротною. Дослідженнями останніх десятиліть встановлено, що існує значний клас матеріалів, в яких елементарний акт пластичності здійснюється за рахунок оберненого мартенситного перетворення, пружного двійникування і ряду інших процесів, що корінним чином змінюють закономірності непружної деформації. У цих сплавів, зокрема, може спостерігатися повна або часткова оберненість

непружної деформації, звана ефектом пам'яті форми. Метали, що володіють цим ефектом, належать до найбільш яскравих представників матеріалів із спеціальними властивостями: високі звичайні механічні характеристики, опір втомі, корозійну стійкість і незвичайні властивості, такі як термомеханічна пам'ять, реактивні напруження. З великого числа сплавів з ЕФП найбільш перспективними для практичного вживання є сплави Ti–Ni, зазвичай, звані нікелідом титану або нітинолом, рідше використовують дешевші сплави на основі міді.

1.7.1. Термопружні мартенситні перетворення

У основі ЕПФ більшості сплавів лежать так звані термопружні мартенситні перетворення (ТПМП). Теорія мартенситних перетворень ґрунтується на фундаментальних уявленнях про закономірний характер перебудови кристалічної решітки і когерентності фаз аустеніту (А) і мартенситу (М), що співіснують.

Для сплавів з ТПМП характерна залежність фазового складу від температури, представлена на рис. 1.19.

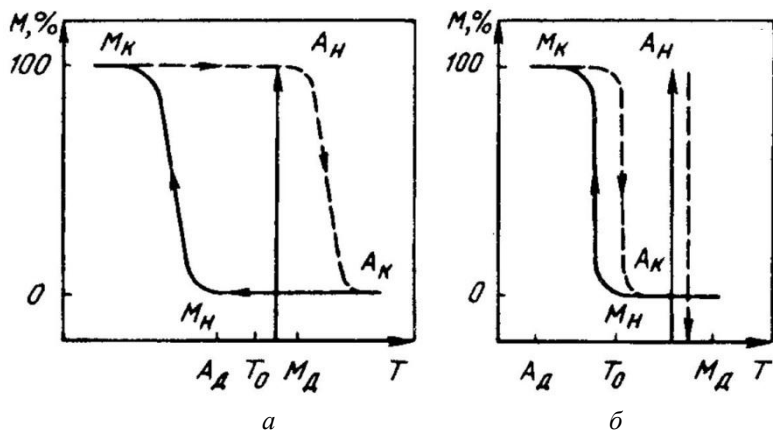


Рис. 1.19. Залежність фазового складу сплаву від температури:
а) широкий і б) вузький гістерезис

При охолодженні матеріалу з аустенітного стану мартенсит починає утворюватися з деякої температури M_n . При подальшому охолодженні кількість мартенситної фази збільшується, і повне перетво-

рення аустеніту на мартенсит закінчується при деякій температурі M_K . Нижче за цю температуру термодинамічно стійкою залишається лише мартенситна фаза. При нагріві перетворення мартенситу на аустеніт починається з деякої температури A_H і повністю закінчується при температурі A_K . При повному термоцикуванні виходить гістерезисна петля. Ширина гістерезисної петлі за температурною шкалою A_K-M_H або A_H-M_K може бути різною для різних матеріалів: широкою або вузькою (рис. 1.19, *a* і *б*). За наявності механічних напружень температури M_H , M_K , A_H і A_K можуть зміщуватися у бік вищих температур, і в цьому випадку їх позначають як M_H^σ , M_K^σ , A_H^σ і A_K^σ .

Важливо відзначити, що при ТПМП (на відміну від звичайних мартенситних перетворень, наприклад, в сталях) міжфазні кордони між A і M зберігають когерентність і є легкорухливими. При охолодженні (пряме перетворення) в інтервалі температур (M_H-M_K) зароджуються і зростають кристали мартенситу, а при нагріві (зворотне перетворення) в інтервалі температур (A_H-A_K) кристали мартенситу зникають (перетворюються на аустеніт) у зворотній послідовності (рис. 1.20).

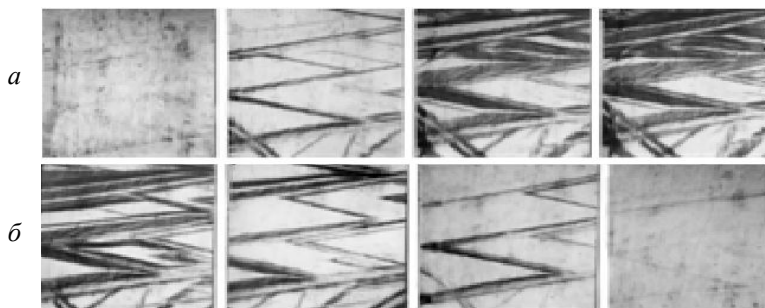


Рис. 1.20. Зростання і зникнення кристалів мартенситу при охолодженні (*a*) і нагріві (*б*)

У разі наявності в матеріалі орієнтованого напруження (наприклад, дія зовнішнього навантаження), мартенситні пластини набувають переважного орієнтування, і локальні зсувні деформації наводять до макроскопічної зміни форми зразка (принцип Ле Шательє-Брауна). У процесі зворотного перетворення ($M-A$) перебудова решіток відбувається за принципом «точно назад», при цьому локальні зсувні дефо-

рмації зникають і, отже, усувається макроскопічна зміна форми. Зовнішній прояв такої поведінки матеріалу інтерпретується як ЕПФ.

1.7.2. Ефект пам'яті форми

Феноменологію ЕПФ можна проілюструвати таким чином. Зразок деформують (наприклад, розтягуванням) при температурі нижче M_d (рис. 1.21, а).

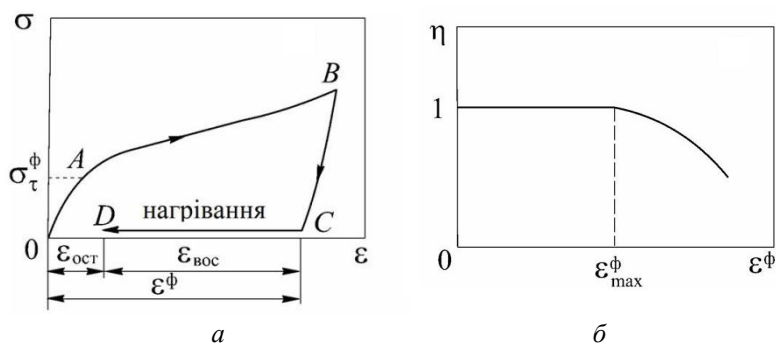


Рис. 1.21. Схема реалізації ЕПФ (а) і залежність міри відновлення форми від попередньої деформації (б)

Досягши напруження σ_τ^ϕ , зразок деформується пластично (ділянка AB), і цю деформацію називають *фазовою* (ϵ^ϕ), оскільки вона викликана фазовими перетвореннями «аустеніт–мартенсит». Після розвантаження (ділянка BC) фазова деформація (ϵ^ϕ) зберігається у зразку. При нагріві зразка у результаті протікання зворотного мартенситного перетворення в інтервалі температур ($A_n - A_s$) фазова деформація відновлюється (ділянка CD). Це, власне, і є *ефектом пам'яті форми* (ЕПФ).

У разі, коли відновлена деформація $\epsilon_{\text{вос}} < \epsilon^\phi$, у зразку зберігається деяка залишкова деформація $\epsilon_{\text{ост}}$, нагромаджувана в результаті ініціалізації безповоротних каналів пластичності, наприклад, дислокаційних.

Залежність міри відновлення деформації η , що визначається як $\eta = (\epsilon_{\text{вос}}/\epsilon^\phi)$, представлена на рис. 1.21, б. Максимальна фазова деформація $\epsilon_{\text{max}}^\phi$, яка відновлюється повністю ($\eta = 1$) при реалізації ЕПФ,

залежить від матеріалу, його термомеханічної обробки і умов деформації.

Найбільш ефективним способом деформації є деформація в режимі ефекту пластичності перетворення, коли якнайповніше реалізуються деформаційні можливості фазових перетворень. Технологічно такий спосіб важко здійснити. Реально на практиці використовується схема активної деформації при температурі, близькій до M_n , при якій деформуючі навантаження мінімальні.

1.7.3. Застосування сплавів з ефектом пам'яті форми

ЕФП часто відносять до так званих інтелектуальних матеріалів, що дозволяють створювати принципово нові конструкції та технології в різних галузях машинобудування, авіакосмічної і ракетної техніки, приладобудування, енергетики, медицини тощо.

Важливо, що метал, який має здібність до повернення деформацій, можна запрограмувати на досить складні рухи та на здійснення виконавчих функцій майже необмеженої міри складності. Тепер навіть з'явився термін «само конструкції, що споруджуються (трансформовані)». Відомими прикладами служать космічні антени, що самі розкриваються, складаються з аркуша і стержня із сплаву Ti–Ni, згорнуті у вигляді спіралі та розміщені в поглиблення в штучному супутнику, телескопічні пристрої, що самі висовуються, трансформовані стержневі конструкції (ферми) тощо.

Якщо використовувати здібність до прояву багаторазової оборотної пам'яті форми, то легко зробити трансформовані конструкції, які здійснюватимуть саморозгортання і самозбірку, а окремі виконавчі елементи, наприклад, пружини, багато разів повторюватимуть рухи найрізноманітніших траєкторій.

Важливо підкреслити, що для приведення в дію пристроїв, виготовлених з матеріалів з ефектом пам'яті форми, зовсім не вимагається значних розігрівань. Найчастіше мета досягається при дії гарячої води, сонячної радіації, кліматичних або добових перепадів температур, тепла живого організму.

Поєднуючи силові та деформаційні властивості елементів з ефектом пам'яті форми, вдається проектувати виключно прості та ефективні виконавчі пристрої роботів, всілякі приводи в конвеєрних виробництвах, підсилювачі переміщень тощо. Ще одна сфера застосування

стосується створення щільних і нероз'ємних з'єднань: можна скріплювати труби і стержні надітими на них муфтами із сплавів з пам'яттю форми; виробляти опресовування деталей, використовуючи пам'ять форми як властивість інструменту; збирати вузли, непіддатливі до цих операцій за допомогою традиційної технології. Матеріали з ефектом пам'яті форми широко застосовують в медицині для витягування кісток і лікування переломів, з'єднання кісткових фрагментів, при лікуванні сколіозу і кровоносних судин тощо.

Розроблені спеціальні пристрої для закріплення роз'єднань, гнізда для приєднання мікросхем без використання паяння. Використовують метали з пам'яттю форми в практиці контролю готової продукції. Таким чином, нові фізичні принципи дозволяють по-новому вирішувати багато матеріалознавчих і інженерних завдань [12–14].

1.7.4. Мартенсит. Сплави з ефектом пам'яті

Мартенсит (від імені німецького металурга Адольфа Мартенса, Adolf Martens, 1850–1914) – мікроструктура голчаного вигляду, що спостерігається в деяких загартованих металевих сплавах і чистих металах, яким притаманні поліморфні перетворення (рис. 1.22).

Мартенсит – основна структурна складова загартованої сталі; є перенасиченим твердим розчином вуглецю в α -залізі такої же концентрації, як і у вихідного аустеніту. Мартенситній структурі відповідає найбільш висока твердість сталі. З перетворенням мартенситу при нагріві і охолоджуванні зв'язаний «ефект пам'яті» металів і сплавів:

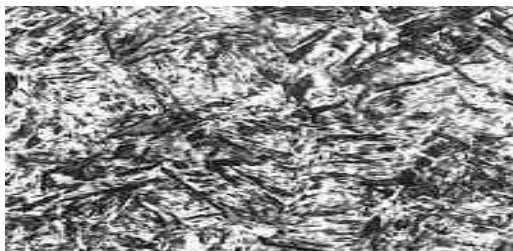


Рис. 1.22. Мікроструктура мартенситу

Мартенсит – основна структурна складова загартованої сталі; є перенасиченим твердим розчином вуглецю в α -залізі такої же концентрації, як і у вихідного аустеніту. Мартенситній структурі

відповідає найбільш висока твердість сталі. З перетворенням мартенситу при нагріві і охолодженні пов'язаний «ефект пам'яті» металів і сплавів: свого часу Г.В. Курдюмов і Л.Г. Хандрос (1949 р.) виявили явище, назване ними «термопружний мартенсит», яке полягає в тому, що локальна деформація, що виникла при прямому перетворенні, повністю зникає при зворотному. Цей ефект виявився практично важливим, і, використовуючи його, був створений новий клас сплавів, що володіють так званим «ефектом пам'яті форми». Якщо сплав деформувати при температурі нижчій за точку M_n , тобто в мартенситному стані, а потім нагрівати вище за точку A_n (тобто викликати зворотне перетворення по мартенситному механізму), то сплав набуде колишньої (до деформації) форми. Мартенсит не представлений на діаграмі стану залізо-вуглець, тому що це метастабільна фаза. Для мартенситу характерна особлива мікроструктура. Кристали мартенситу є пластинами, розташованими паралельно або перетинаються під певними кутами (60 і 120 градусів). У площині шліфа ці пластини мають вигляд голки, тому для опису вигляду мікроструктури мартенситу сповна застосуємо термін «голкова» – «великоголчастий мартенсит», «дрібноголчастий мартенсит» тощо.

Розрізняють атермічний мартенсит, що утворився при охолодженні, та ізотермічний мартенсит, що утворюється при постійній температурі.

Структуру складає кристалічне тверде тіло, що виникає в результаті зсуву бездифузійного поліморфного перетворення при охолодженні. В результаті деформації кристалічної решітки при цьому перетворенні (так званий кооперативний зсув) на поверхні металу з'являється рельєф; у об'ємі ж виникає внутрішнє напруження і йдуть пластичні деформації, які і обмежують зростання кристала металу. Швидкість росту досягає 10^3 м/с і не залежить від температури, тому швидкість утворення мартенситу зазвичай лімітує швидкість зародження кристалів. Кількість мартенситу, що утворюється, зазвичай зростає із збільшенням переохолодження, оскільки пружна енергія має бути мінімальна, кристали мартенситу набувають форми пластин (на шліфі – голок), правильно орієнтованих відносно вихідної кристалічної решітки. Внутрішнє напруження знімається також пластичною деформацією, тому кристал мартенситу має підвищену щільність дислокацій (до 10^{12} см²) або розбивається на двійники то-

вщиною 1–100 нм. Внутрішні кордони між зернами і дислокаціями зміцнюють мартенсит.

Мартенсит – типова структура, що утворюється при низькотемпературному поліморфному перетворенні в чистих металах (Fe, Co, Ti, Zr і ін.), в твердих розчинах на їх основі, в інтерметалідах (наприклад, CuZn, Cu₃Al, NiTi, V₃Si та ін.).

Мартенсит у сталі – пересичений твердий розчин вуглецю в α -залізі, утворений в результаті бездифузійного поліморфного перетворення аустеніту при гарті. Концентрація вуглецю в мартенситі така ж, як у вихідному аустеніті. Мартенсит має грати тетрагона, близькі до ОЦК-решітка α -заліза. Із збільшенням вмісту вуглецю в мартенситі міра тетрагона (відношення c/a) збільшується, наприклад, в мартенситі з 2 % до $c/a = 1,09$. У легованих сталях атоми легованих елементів розчинені в мартенситі способом заміщення. Найважливіше явище, яке супроводжує гарт на мартенситі, – зміцнення, підвищення твердості. Зміцнення сталей при гарті на мартенситі обумовлене появою великого числа двійників прошарків, підвищенням щільності дислокацій і утворенням атмосфери Коттрелла з атомів вуглецю. Гарт на мартенситних вуглецевих сталях призводить до різкого зниження їх пластичності. У загартованих вуглецевих сталях розрізняють великогочастий мартенсит (довжина голок від 12 до 20 мкм), який утворюється, у великих зернах аустеніту і дрібногочастий мартенсит (довжина голок від 4 до 8 мкм), що утворюються в дрібних аустенітних зернах. При дуже малих розмірах мартенситних голок (< 2 мкм) мартенсит називають прихованогочастим. Концентрація вуглецю в твердому розчині та субзерниста структура мартенситу змінюються при відпустці, використаній для підвищення пластичності сталі. Фізична природа мартенситу Fe-C сплавів як розчину впровадження, його висока міцність, механізм і закономірності утворення встановлені академіком Г.В. Курдюмовим. Виділяють два основних типи структур мартенситу в загартованих вуглецевих і низьколегованих сталях: пластинчастий (двійниковий) и пакетний (ресчний): гексагональний мартенсит (s -мартенсит) [hexagonal martensite] – мартенсит з ГПУ решіткою; утворюється в деяких сплавах, а також в Cr–Ni-сталях і в сталях, що мають > 10 % Mn, з низькою енергією дефектів пакування.

Гексагональний мартенсит утворюється, як правило, у формі пластин різної ширини, які мають велику кількість дефектів пакування і дислокацій; мартенсит деформації [strain-induced martensite] –

мартенсит, що утворюється внаслідок пластичної деформації початкової фази при $t > t_m$. Пластичність, утворена перетворенням в Trpf -сталях, пов'язана з утворенням мартенситних дислокацій. Висока кавітаційна стійкість сталей з механічно нестабільним аустенітом обумовлена утворенням під дією гідравлічних мікроударів мартенситних дислокацій у поверхневому шарі виробу; відпущений мартенсит (tempered martensite) – мартенсит (2), відтворено з мартенситу загартування при відпуску або самовідпуску сталі в наслідок часткового виділення вуглецю з перенасиченого твердого розчину; йому притаманна краща пластичність, порівняно з мартенситом загартування; пакетний мартенсит (packet (lath) martensite) – мартенсит, кристали якого мають форму однаково орієнтованих тонких пластин, що утворюють більш менш рівноосьовий пакет. Такі пластини («рейки») всередині пакету розділені малокутниковими кордонами. Ширина пластин – від декількох до 0,1–0,2 мкм. Щільність дислокацій в пакетному мартенситі така ж, як після сильної холодної деформації. Пакетний мартенсит утворюється при порівняно високих температурах, коли основним механізмом акомодатії деформації є ковзання дислокацій. Його можна знайти у загартованих низьковуглецевих і середньовуглецевих сталях; в більшості конструкційних легированих сталей. Пакетний мартенсит називають також масивним, реєчним, недвійниковим, високотемпературним мартенситом. Пластинчастий мартенсит (plate-type (lamellar) martensite) – мартенсит, кристали якого мають форму тонких лінзоподібних пластин, сусідні пластини не паралельні і часто утворюють фермоподібні ансамблі. Між пластинами пластинчастого мартенситу зберігається остаточний аустеніт. У кожній пластині виділяється середня зона підвищеної травимості – мідріб. Електрона мікроскопія виявляє в цій зоні багато тонких двійникових прошарків. Пластинчастий мартенсит утворюється при низьких температурах, при яких основним механізмом акомодатії деформації є двійникування. Пластинчастий мартенсит можна бачити в загартованих високовуглецевих сталях і в безвуглецевих залізних сплавах з високою концентрацією 2-го компонента, наприклад, Ni. Пластинчастий мартенсит називають також голчастим, двійниковим, низькотемпературним; термопружний мартенсит (thermoelastic martensite) – мартенсит, розмір кристалів якого збільшується при підвищенні температури.

1.7.5. Сплави з ефектом пам'яті механічної форми

Ефект пам'яті форми (ЕПФ) в металах і сплавах привертає увагу дослідників і конструкторів, оскільки її використання забезпечує вирішення дуже складних технічних проблем. Основу сучасної теорії пластичності складає уявлення про те, що непружні деформації в кристалах незворотні. Проте існують сотні металевих матеріалів, які після значної непружної деформації здатні повністю відновлювати форму. Явище мимовільного встановлення форми – ефект пам'яті форми (ЕПФ) – спостерігається як в ізотермічних умовах, так і при зміні температури. Величина ефекту різна в різних матеріалів і в деяких випадках досягає 30 %. При теплозмінах ці метали можуть багато разів обернено деформуватися, незалежно від відсутності силової дії. У даний час створено новий клас металевих матеріалів з раніше невідомими фізико-механічними властивостями. Незвичність і різноманітність функціональних можливостей таких матеріалів розв'язує численні інженерні, металознавчі та технологічні задачі на основі нових фізичних принципів.

Серед таких сплавів найбільший інтерес представляють сплави на основі нікеліду титану, оскільки вони мають високі міцнісні та пластичні характеристики (межа міцності 700–1000 МПа, відносне подовження і звуження до 30 %, ударна в'язкість 0,3 МДж/м², міра відновлення форми 95–100 % після 6–8 % деформації, зусилля, що розвиваються в процесі відновлення форми (300–500 МПа)). У вітчизняній промисловості розроблений ряд сплавів на основі з'єднання титан–нікель із різними добавками, відомі під загальною назвою сплави ТН.

За кордоном ці сплави отримали назву нітінол. Сутність ефекту пам'яті полягає в тому, що виріб з такого матеріалу пластично деформують при температурі (M_n), вищій за температуру прямого мартенситного перетворення, з метою надання йому певної форми, потім охолоджують до температур, що забезпечують протікання мартенситного перетворення ($< M_s$) і деформують в цій температурній області для здобуття зручної площинної форми. При подальшому нагріві вище температури початку зворотнього мартенситного перетворення (A_n) виріб знову відновлює форму, яка була йому спочатку надана при температурі t_R , вищій за M_n . M_n визначає нижній кордон працездатності матеріалу з пам'яттю, при цій температурі різко змінюються фізико-механічні властивості матеріалу, і розвиваються релаксаційні процеси.

Таким чином, температурний інтервал встановлення форми визначається положенням точок A_n і A_k , але може відрізнятися від нього на десятки градусів, оскільки залежить від величини і виду деформації.

Ефект ПМФ реалізується в сплавах, яким властиві наступні особливості: при прямому мартенситному перетворенні фіксується термопружний мартенсит; температурний гістерезис мартенситного перетворення невеликий; механізмом пластичної деформації може бути двійникування; об'ємний ефект перетворення, пов'язаний з різницею питомих об'ємів мартенситу і матричної фази, невеликий; пряме і зворотне мартенситне перетворення протікає при порівняно низьких температурах, що виключають релаксаційні процеси. Механізм пам'яті сплавів пов'язаний з особливостями термопружного перетворення мартенситу. Відомо, що в разі термопружного мартенситу при зворотньому перетворенні міжфазні кордони проходять шляхи, зворотні тим, які проходили б при прямому перетворенні. Фактично термопружність означає збереження когерентності на міжфазних кордонах, оскільки лише в цьому випадку вони зберігають високу рухливість. Міжфазна когерентність виключає виникнення безповоротних дефектів типу дислокацій при мартенситному переході. Отже, внутрішні напруження акомодаций не повинні перевищувати межі текучості, та, відповідно, вторинна деформація має бути оберненою: пружною або непружною, але не пластичною. Це і має місце при термопружному мартенситному перетворенні. Таким чином, структурно-обернений мартенситний перехід, який лежить в основі прояву ефекту пам'яті форми, має на увазі оберненість всіх складових мартенситної деформації. Існує критична міра деформації, перевищення якої наводить до зменшення ефекту ПМФ, оскільки разом з утворенням термопружного мартенситу вона сприяє виникненню двійників деформації, безповоротних при перетворенні та зникаючих лише при рекристалізації. Центри нової фази, когерентні вихідні фази, зростають, якщо при цьому зменшується вільна енергія системи, зміна якої при фазовому перетворенні зазнає співвідношення:

$$\Delta F = -\Delta FV + \Delta FE \quad (1.19)$$

де ΔFV – виграш у вільній енергії унаслідок появи кристала нової фази об'єму V ; ΔFE – програш у вільній енергії через створення поля пружного структурного напруження, пов'язаного із пружною деформацією

кристалічної решітки унаслідок різниці питомих об'ємів старої та нової фаз і пластичної деформації фаз або енергії пружної деформації.

Величина AFE пропорційна об'єму нової фази, що виділилася. На певному етапі перетворення, досягши деякої температури, встановлюється рівність $AFV - AFE$ до порушення когерентності матричної та нової фаз. Тоді результуюча рушійна сила перетворення AF стає рівною нулю, і перетворення припиняється. Встановлюється рівновага між фазами, яка і є термopружною. Основною і характерною особливістю сплавів з ефектом пам'яті форми є здібність термopружного мартенситу до взаємної трансформації трьох фізичних величин: механічних напружень, деформації та температури.

Це дозволяє шляхом дії на сплав одним параметром досягати зміни інших параметрів у заздалегідь заданих межах. При цьому результат дії залежить не лише від характеру величин, що діють, але і від послідовності їх дії. Результатом цього є широкий спектр силових, деформаційних і температурних ефектів в сплавах.

Сплави з ефектом пам'яті форми оцінюють за наступними основними параметрами пам'яті: величиною зворотньої деформації, мірою відновлення вихідної форми, напруженням, що виникає при нагріві та напруженням, що додається для долання попередньої деформації.

Напруження термомеханічного повернення, що розвиваються матеріалом пам'яті, не вдається подавити навіть механічним напруженням, близьким до межі міцності. Реалізація конкретних технологічних задач вимагає використання сплавів з певним температурним проявом ефекту пам'яті (ЕПФ), шириною температурного інтервалу відновлення форми, величиною гістерезису між прямою і зворотною зміною форми. Можливість управління наведеними параметрами в досить широких межах є практично важливішою характеристикою сплаву, що визначає масштаби його технічного використання. Як було вказано вище, представником металевих матеріалів з пам'яттю форми є сплави системи Ni–Ti і, головним чином, сплав еквіатомного складу, так званий нікелід титану, що містить 55 %Ni.

Реальні сплави завжди містять ділянки, які мають відхилення від стехіометричного складу, що призводить до розширення температурного інтервалу відновлення форми. Слід зазначити, що пряме і зворотнє перетворення мартенситу протікає при порівняно низьких температурах, які виключають релаксаційні процеси. Для практичного

використання сплавів з пам'яттю форми необхідно знати інтервали прямого і зворотного мартенситного перетворень M_n-M_k і A_n-A_k . Ці температури визначають призначення матеріалу і температурний інтервал експлуатації виробів. Легуючі елементи розширюють діапазон зміни температурного інтервалу мартенситних перетворень (ТІМП) в нікелевих титанових сплавах від -196°C до $+100^\circ\text{C}$. Термічна обробка – другий спосіб регулювання ТІМП, оскільки на діаграмі титан–нікель є область гомогенності, яка розширюється у бік нікелю із зростанням температури. Значна пластична деформація мартенситу до 50 % (сплав $\text{Ti} + 49,8\%(\text{at})\text{Ni}$) зміщує інтервал перетворення аж до температур рідкого азоту. Термоцикування зміщує інтервал M_n-M_k у ділянку нижчих температур для сплавів еквіатомного складу. На сплави, збагачені титаном або нікелем більше 51 % (ат) Ni, термоцикування не впливає. Зусилля, що розвиваються сплавами ТН при відновленні форми, перебувають в межах від 400 до 900 МПа. Величина зусиль повернення не пов'язана з об'ємом пам'яті та корелює лише із властивостями міцності високотемпературної фази. Вони значно перевищують межу текучості низькотемпературної фази. У сплавах на основі нікеліду титану повністю відновлюється (100 % повернення форми) деформація, що становить 6 %. Максимально допустима деформація не повинна перевищувати 7–8 %.

Застосування подібних сплавів різноманітне. За їх допомогою ефективно вирішується в космічній техніці традиційна проблема економії місця (згорнуті та укладені компактно антени, механізм стабілізації, сонячні батареї, що розгортаються під впливом сонячного тепла після запуску корабля на орбіту). Здатність сплавів ТН здійснювати роботу при нагріві відкриває можливість створення двигунів прямого перетворення тепла в механічну роботу. Моделі таких двигунів вже побудовані. Цікаве використання сплавів ТН як термокомпенсаторів стріл провисання на лініях електропередачі. У космічній і авіаційній техніці в трубопроводах застосовуються сполучні втулки із сплавів ТН. Вони дозволили замінити паяння і зварювання. Використання сплавів ТН як терморегуляторів виконавчих механізмів широко відоме [13]. Цікаве вживання сплавів ТН в медицині як розширювач і стабілізатор форми судин: пряма, що вводиться, тонкий дріт, який під впливом тепла тіла згадує форму спіралі та розширює судину, роблячи його знов працездатним [14]. Ці ж сплави застосовуються для виготовлення сполучних муфт і ущільнювачів трубопроводів. Деформацію деталі для збільшен-

ня внутрішнього діаметру муфти проводять у рідкому азоті. Після встановлення муфти на стик труб вона нагрівається до кімнатної температури і, відновлюючи свою первинну форму, забезпечує щільне і міцне з'єднання труб. Навіть ці деякі приклади вживання сплавів з ЕПФ свідчать про перспективність їх використання в техніці.

1.7.6. Матеріали з пам'яттю форми, механізми і особливості прояву

Сплави з пам'яттю форми (СПФ) здатні нагромаджувати або повертати значні непружні деформації при різних термосилових діях і, завдяки такій незвичайній деформаційній поведінці, знаходять широке вживання в різних галузях техніки і медицини. Для вирішення широкого кола технічних проблем необхідний розвиток методів розрахунку напружено-деформованого стану тіл різних форм і розмірів, що і визначає практичну значущість. Її фундаментально-наукове значення полягає в дослідженні впливу неоднорідностей механічних і температурних полів на формування функціональних властивостей тіл із СПФ, які можуть істотно залежати від їх розмірів і форми.

Останнім часом отриманий ряд вирішень граничних завдань для тіл із СПФ, проте, в них для опису властивостей тіла в точці використовуються визначальні співвідношення, що описують поведінку матеріалу для простих режимів зміни температури і напруження, а саме – задача визначення полів напружень, деформацій і температур часто вирішується у незв'язній постановці. В той же час, розподілу деформацій, температур і об'ємної долі мартенситу в тілі взаємозв'язані і в кожен момент часу визначаються не лише краєвими умовами, але і всією історією їх зміни. Варіації температури і напруження викликають зміну не пружної деформації та структурно-фазового стану, що, у свою чергу, спричиняє зміну температури і напруження. Таким чином, адекватніший опис механічної поведінки тіл із СПФ можна отримати, якщо задачу розв'язувати в повністю зв'язній постановці, а властивості матеріалу описувати за допомогою мікроструктурної моделі, яка враховує його будову і основні фізичні закономірності розвитку фазової та пластичної деформації.

Властивості СПФ суттєво залежать від температури, тому рішення задачі механіки про визначення напружень і деформацій у загальному випадку необхідно проводити разом із розв'язанням задачі

теплопровідності. Систему рівнянь замикають визначальні рівняння, що дозволяють розрахувати зміни не пружної деформації, потужності джерел тепла і внутрішніх параметрів:

$$\begin{aligned} \nabla(C : (\varepsilon - e)) + F &= 0 \\ n\sigma &= f_0 \quad \text{на } S_f, \quad u = u_0 \quad \text{на } S_u \end{aligned} \quad (1.20)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^e + e = \varepsilon^e + e^{Te} + e^\Phi + e^{MP}, \quad (1.21)$$

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + W, \quad W = q_0 \dot{\Phi}_M, \quad (1.22)$$

$$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial n} \right|_S = H(T|_S - T_{amb}), \quad T|_{t=t_0} = T_0(x), \quad (1.23)$$

$$\dot{e} = F_1(T, \dot{T}, \sigma, \dot{\sigma}, X), \quad \dot{X} = F_2(T, \dot{T}, \sigma, \dot{\sigma}, X), \quad (1.24)$$

$$X = (\Phi_1(1), \dots, \Phi_N(1), \dots, \Phi_1(N_{Gr}), \dots, \Phi_N(N_{Gr})), \quad (1.25)$$

$$\Phi_M = \frac{1}{N_{Gr}} \sum_{\omega=1}^{N_{Gr}} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Phi_i(\omega) \quad (1.26)$$

де σ – тензор напружень; F – вектор об’ємних сил; n – одинична зовнішня нормаль до поверхні тіла $S = S_f \cup S_u$; S_f і S_u – частини поверхні S , на яких задані, відповідно, вектори зусилля f_0 і переміщення u_0 ; C – тензор пружних модулів, e – тензор непружної деформації, який складається з деформації теплового розширення (e^{Te}), фазової деформації (e^Φ) і мікропластичної деформації (e^{MP}); ε і ε^e – тензори повної та пружної деформації, відповідно; T – температура; c – питома теплоємність; λ – коефіцієнт теплопровідності; ρ – щільність; W – питома потужність джерел тепла усередині тіла; H – коефіцієнт теплообміну з середовищем; T_{amb} – температура довкілля; x – координати точки тіла; q_0 – питома прихована теплота перетворення; $(\Phi_M$ – об’ємна доля мартенситу; X – внутрішні параметри; N – кількість варіантів мартенситу; N_{Gr} – кількість зерен; $\Phi_i(\omega)$ – кількість мартенситу i -го варіанту в зерні ω ; F_1 , F_2 – функції, визначені мікроструктурною моделлю; крапкою позначена похідна за часом.

Таким чином, сформульована повністю зв'язна термомеханічна задача, оскільки в рівнянні рівноваги непружна деформація залежить від температури, а в рівнянні теплопровідності потужність джерел тепла залежить від напруження, що виникає в тілі.

Задача розв'язується чисельно з використанням ітераційної процедури. Для цього вона розділяється на три підзадачі. Перша – задача механіки – визначення напружень і деформацій, у припущенні, що непружні деформації відомі. Друга – визначення поля температур при відомому джерелі тепла. Третя – знаходження не пружних деформацій і тепловиділення при відомих напруженнях і зміні температури. Рішення проводиться по кроках, на кожному з яких задаються прирости зовнішніх дій і часу. Розраховуються зміни температур і напруження, потім визначається зміна непружних деформацій і тепловиділення. Проводиться перерахунок температур і напружень з врахуванням нових даних. Ітерації повторюються, поки не виконана умова закінчення ітераційного процесу, що означає, що кінцеві значення змін температури, напружень, непружних деформацій і тепловиділення знайдені із заданою точністю. Збіжність ітераційної процедури сильно залежить від значення ітераційного параметра. У даній роботі запропонована ітераційна процедура із змінним ітераційним параметром, який підбирається на кожному кроці з міркувань мінімізації нев'язки. Це дозволило добитися збіжності у всіх розглянутих задачах, у тому числі при високих швидкостях охолодження і нагріву та великих розмірах тіла. У задачі використовується припущення про ізотропний відгук матеріалу на зовнішню дію, тому було проведено додаткове дослідження, при якому для певної кількості зерен модельований матеріал можна вважати ізотропним. Виявилось, що необхідно брати не менше 100 зерен або використовувати процедуру «ізоотропізації» визначальних співвідношень.

У розрахунках як модельний розглядали матеріал з наступними характеристиками, типовими для нікеліду титану: характеристичні температури $A_f = 365$ К, $A_s = 350$ К, $M_s = 315$ К, $M_f = 300$ К; модуль Юнга $E = 78$ ГПа; коефіцієнт Пуассона $\nu = 0,33$; коефіцієнт теплопровідності $\lambda = 10$ Вт·(м·К)⁻¹; питома теплота перетворення $q_0 = -150$ МДж·м⁻³; щільність $\rho = 6,5 \cdot 10^3$ кг·м⁻³; питома теплоємність $c = 4,7 \cdot 10^2$ Дж·кг⁻¹·К⁻¹; коефіцієнти теплового розширення аустеніту і мартенситу $\alpha_A = 14 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, $\alpha_M = 6 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; коефіцієнт теплообміну з

середовищем $H = 10^4 \text{ Вт м}^{-2} \text{ К}^{-1}$. Точність розрахунку деформації 10^{-8} , тепловиділення – $10^3 \text{ Дж/м}^3 \text{ с}$

Розглянемо нескінченний круговий циліндр (рис. 1.23) із СПФ радіусу b , твірні бічні поверхні якого паралельні осі Oz , зазнає дії зовнішньої осьової сили F_z (рис. 1.24). На бічній поверхні циліндра діє рівномірно розподілений тиск p (рис. 1.25) і виконується умова Ньютона теплообміну з середовищем.

Потік тепла при $r = 0$ задається рівним нулю. У початковий момент часу температура тіла збігається з температурою довкілля. Визначальні рівняння середовища задаються мікроструктурною моделлю, описаною нижче. Навантаження вісесиметричне і не залежить від координати z ; крім того, для без кінцевого циліндра можна вважати, що переміщення u_z лінійно залежить від z . Тому передбачаємо, що поле переміщень має вигляд:

$$u_r = u_r(r), \quad u_\theta = 0, \quad u_z(z) = \text{const } z. \quad (1.27)$$

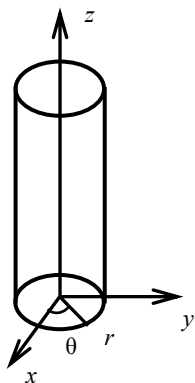


Рис. 1.23. Нескінченний круговий циліндр

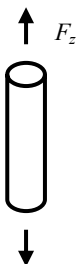


Рис. 1.24. Осьові сили

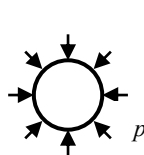


Рис. 1.25. Тиск

Тоді компоненти тензора деформацій не залежать від координат θ і z :

$$\varepsilon_r = du_r / dr, \quad \varepsilon_\theta = u_r / r, \quad \varepsilon_z = \text{const} \quad (1.28)$$

У стані пружності лише σ_r , σ_θ , σ_z відмінні від нуля і залежать лише від координати r . Якщо, не пружні властивості матеріалу ізотропні, то відмінними від нуля будуть ті ж компоненти тензора не-

пружної деформації, причому, вони не залежатимуть від координат θ і z . Отже, і за наявності непружних деформацій ненульовими і залежними лише від радіусу будуть лише діагональні компоненти напружень σ_r , σ_θ , σ_z .

Задача механіки вирішується у переміщеннях. Загальний розв'язок має вигляд:

$$u_r = c_1 r + c_2 \frac{1}{r} + A(r)r + B(r)\frac{1}{r}, \quad (1.29)$$

$$A(r) = \frac{1}{2} \left(\left[\left(e_r + \frac{\nu}{1-\nu} (e_\theta + e_z) \right) \right]_b^r \frac{1-2\nu}{1-\nu} \int \frac{(e_r - e_\theta)}{\rho} d\rho \right), \quad (1.30)$$

$$B(r) = \frac{1}{2} \left(\left[-\rho^2 \left(e_r + \frac{\nu}{1-\nu} (e_\theta + e_z) \right) \right]_b^r + \frac{1}{1-\nu} \int_b^r (e_r + e_\theta + 2\nu e_z) \rho d\rho \right). \quad (1.31)$$

Для обмеженості переміщень і напружень в точці $r = 0$ необхідно узяти $c_2 = -B(0)$. Константи c_1 і ϵ_z знаходяться з граничних умов

$$\sigma_r|_{r=b} = p \quad \text{і} \quad \int_{\Sigma} \sigma_z(r) d\Sigma = \int_0^{2\pi} \int_0^r \sigma_r(r) r dr = F_z. \quad \text{Таким чином визначено пе-}$$

реміщення і напруження при відомих не пружних деформаціях.

При чисельному моделюванні всі механічні та теплові поля задавали таблично у вигляді їх значень в рівновіддалених вузлах. Для вирішення задачі про знаходження поля температур при відомому джерелі тепла застосовували метод сіток з неявною схемою.

Для дослідження впливу розмірів тіла на величину ефекту пластичності перетворення (ЕПП) розглядали циліндри із СПФ з радіусами 1, 10, 50, 100 мм, моделювали охолодження через інтервал прямого мартенситного перетворення від 350 К до 290 К під постійною силою, відповідною початковим напруженням 100 МПа. При цьому задавали зміну температури довкілля із швидкістю 0,01 К/с і витримку при 290 К до вирівнювання температури по радіусу.

Розрахунки показали, що, зменшуючи швидкість охолодження, різницю температур усередині та на поверхні циліндра неможливо

зробити скільки завгодно малою. Так, при швидкості охолодження 0,01 К/с для циліндра радіусом 10 мм вона складає 0,3 К, але для циліндрів з радіусами 50 і 100 мм досягає вже 6,4 К і 18,5 К відповідно (рис. 1.26).

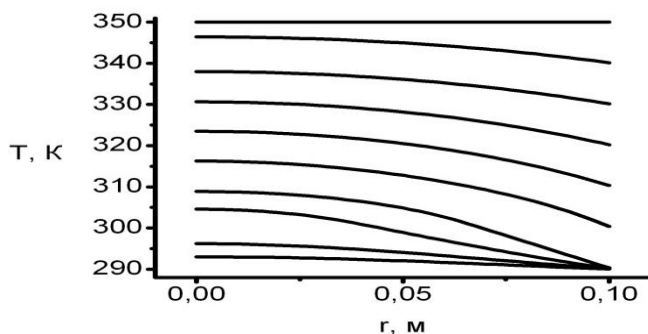


Рис. 1.26. Радіальний розподіл температур в циліндрі радіусом 100 мм при зміні температури зовнішнього середовища від 350 К до 290 К зі швидкістю 0,01 К/с и витримці при 290 К до вирівнювання температури по радіусу. Графіки збудовані для деяких послідовних моментів

Неоднорідність температур викликає неоднорідність полів напружень і фазового складу (рис. 1.27). До початку прямого мартенситного перетворення у зовнішніх шарах відбувається невелике збільшення осьових напружень, пов'язане із ніяковістю температурних деформацій. Напруження зміщують температури фазового переходу, і мартенсит починає з'являтися вже при температурі 338 К. Після початку перетворення у приповерхневих шарах спостерігається спад напружень (крива 336 К на рис. 1.27, б). Одночасно з цим у внутрішніх областях напруження зростають. З охолодженням циліндра прямого мартенситного перетворення зазнають об'єми, що перебувають все далі від поверхні, відповідно просувається все-редину циліндра область релаксації напружень (крива 310 К на рис. 1.27, б). Після закінчення перетворення в приповерхневих шарах напруження в них знову зростають (криві 300 К і 290 К на рис. 1.27, б).

Видно, що в циліндрах з великими радіусами навіть при малій швидкості охолодження напруження сильно неоднорідні за радіусом, існують області перенапруження.

На рис. 1.28 наведені графіки накопичення деформації при охолоджуванні циліндрів з радіусами 10, 50, 100 мм через інтервал прямого мартенситного перетворення під сталою силою. Під час перетворення відбувається збільшення деформації, яке припиняється, коли весь об'єм перейшов у мартенситний стан. Криві накопичення деформації для циліндрів з радіусами 1 мм і 10 мм збігаються. Видно, що чим більше радіус, тим менше підсумкове відносне подовження циліндра (рис. 1.29). На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що масштабний ефект починає виявлятися тоді, коли різниця температур усередині і на поверхні тіла досягає 5–7 К.

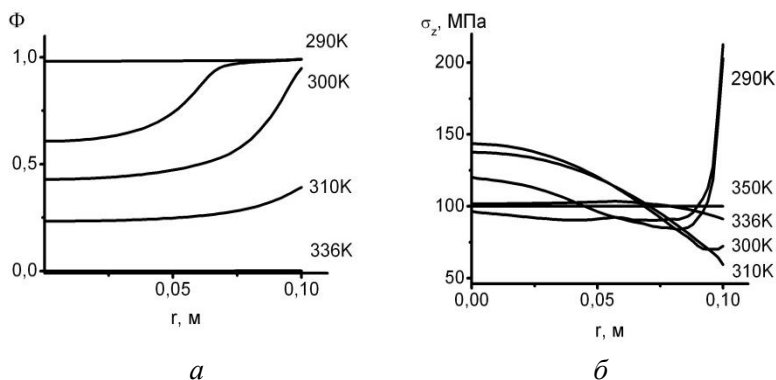


Рис. 1.27. Радіальний розподіл об'ємної долі мартенситу $\Phi(a)$ і осевих напружень σ_z (б) для циліндра з радіусом 100 мм при різних температурах доквілля. Швидкість зміни температури доквілля – 0,01 К/с

Для дослідження впливу швидкості зміни температури доквілля на величину $\varepsilon_z^{\text{III}}$ розглядали циліндр радіусом 10 мм. Моделювали охолодження циліндра через інтервал прямого мартенситного перетворення під постійною силою, що відповідає початковому тиску 100 МПа. Розглядали чотири швидкості охолодження доквілля: 0,01; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 5; 10 і 100 К/с. Після вирівнювання температури по радіусу здійснювали розвантаження і нагрів для реалізації ефекту пам'яті форми. При нагріві температуру доквілля міняли від 290 К до 375 К із швидкістю 100 К/с, а потім витримували циліндр при 375 К до вирівнювання температури по радіусу. Із збільшенням швидкості зміни температури доквілля спостерігається

ся зменшення величини накопиченої деформації (рис. 1.30). Збільшення швидкості більше 10 К/с подальших істотних змін не дає. Незалежно від швидкості охолодження при нагріві спостерігається повне повернення деформацій.

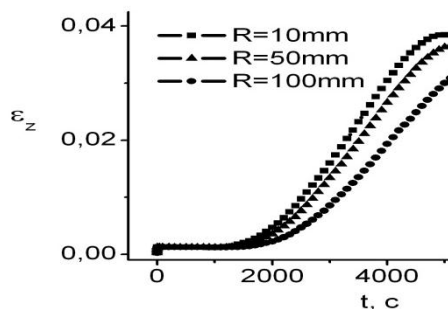


Рис. 1.28. Залежність відносного подовження циліндрів із СПФ з радіусами R , в початковому стані тих, що знаходяться під напруженням 100 МПа, від часу при охолодженні зі швидкістю зміни температури доквіля 0,01 К/с і витримці

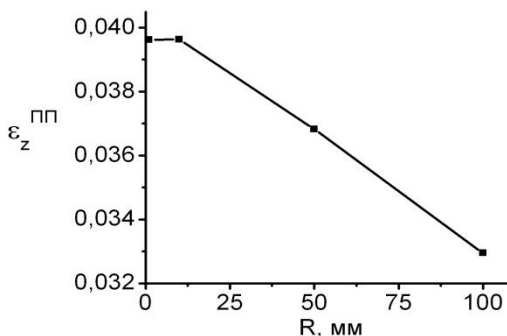


Рис. 1.29. Залежність величини ефекту пластичності перетворення ($\varepsilon_z^{\text{III}}$) від радіуса циліндра. Швидкість охолодження доквіля 0,01 К/с

Проведений розрахунок ефекту пластичності перетворення $\varepsilon_z^{\text{III}}$ для циліндра радіусом 10 мм при дії постійної стискаючої сили, відповідної початковим напруженням $\sigma_z = -100$ МПа. Результат розрахунку показав, що абсолютне значення накопиченої деформації менше, ніж при дії розтягуючої сили (рис. 1.31).

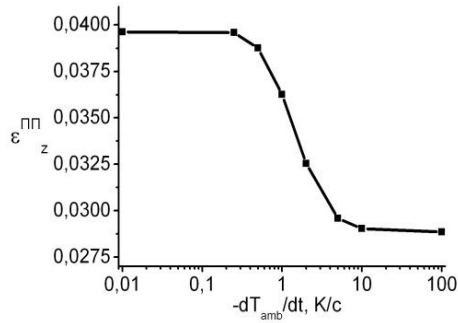


Рис. 1.30. Залежність величини ефекту пластичності перетворення ε_z^{pp} від швидкості охолодження довкілля

Розглянемо задачу про знаходження напружень і деформацій в нескінченній пластині із СПФ товщиною h , на яку діють зовнішні сили f_x, f_y, f_{xy} (рис. 1.32) і моменти M_{xx}, M_{yy}, M_{xy} , віднесені до одиниці довжини. Верхня і нижня поверхні пластини зазнають дію рівномірно розподіленого тиску p . Пластина охолоджується з поверхні. Напруження в тілі обумовлені зовнішньою силою, температурними, фазовими і мікропластичними непружними деформаціями. Непружні властивості матеріалу ізотропні. Напруження і деформації залежать лише від координати z .

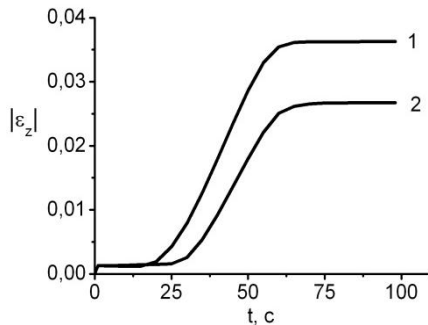


Рис. 1.31. Зміна абсолютного значення осьової деформації ε_z з часом при охолодженні із швидкістю зміни температури довкілля 1 К/с циліндра радіусом 10 мм під постійною розтягуючою (1) і стискаючою (2) силою

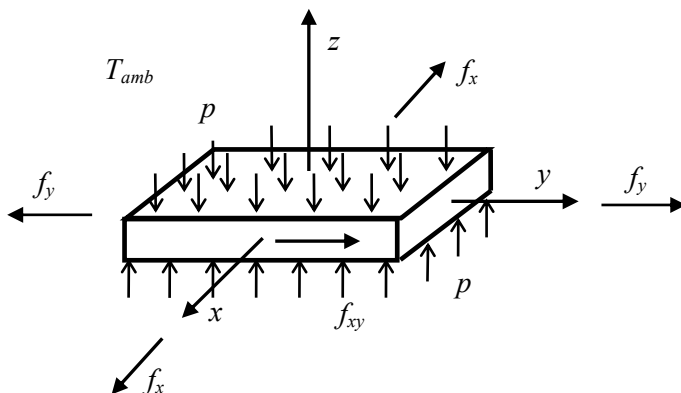


Рис. 1.32. Дія зовнішніх сил f_x, f_y, f_{xy}

Постановка граничної задачі для знаходження напружень і деформацій у цьому випадку виглядає таким чином:

$$\nabla \cdot \sigma = 0, \quad \sigma_{zz} \big|_{z=\pm h/2} = -p, \quad \sigma_{xz} \big|_{z=\pm h/2} = \sigma_{yz} \big|_{z=\pm h/2} = 0,$$

$$\int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{xx} dz = f_x, \quad (1.32)$$

$$\int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{yy} dz = f_y, \quad \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{xy} dz = f_{xy}, \quad \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{xx} z dz = M_{xx}, \quad \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{yy} z dz = M_{yy},$$

$$\int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{xy} z dz = M_{xy} \quad (1.33)$$

З рівнянь спільності Сен-Венана виходить, що деформації ϵ_{yy} , ϵ_{xx} , ϵ_{xy} є лінійними функціями координати z :

$$\epsilon_{xx} = Az + B, \quad \epsilon_{yy} = Cz + D, \quad \epsilon_{xy} = Gz + F \quad (1.34)$$

де A, B, C, D, G, F – константи, які знаходяться з інтегральних граничних умов. Компоненти тензора напружень визначаються із закону Гука.

В окремому випадку, коли пластина розтягується лише уздовж осі $0x$, $f_x \neq 0$, $f_y = f_{xy} = M_{xx} = M_{xy} = M_{yy} = p = 0$, компоненти тензора деформацій мають вигляд:

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{xz} = \epsilon_{yz} = 0, \quad (1.35)$$

$$\epsilon_{xx} = \frac{f_x}{Eh} + \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{h/2} e_x dz, \quad \epsilon_{yy} = -\frac{\nu f_x}{Eh} + \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{h/2} e_y dz,$$

$$\epsilon_{zz} = e_z - \frac{\nu}{(1-\nu)} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - e_{xx} - e_{yy}) \quad (1.36)$$

Проведено моделювання охолодження пластини із СПФ за товщини 20 мм через інтервал прямого мартенситного перетворення під постійною подовжною силою, що відповідає початковим напруженням $\sigma_{xx} = 100$ МПа. Задавали зміну температури довкілля від 350 К до 290 К з різними швидкостями: 0,01, 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 і 100 К/с, і витримку при 290 К до вирівнювання температури по товщині пластини.

Результати розрахунків показали, що так само, як і для циліндра, спостерігається неоднорідний розподіл температур по товщині пластини, що наводить до неоднорідного розподілу фазового складу і напружень. Із збільшенням швидкості охолодження спостерігається зменшення величини ефекту пластичності перетворення (рис. 1.33).

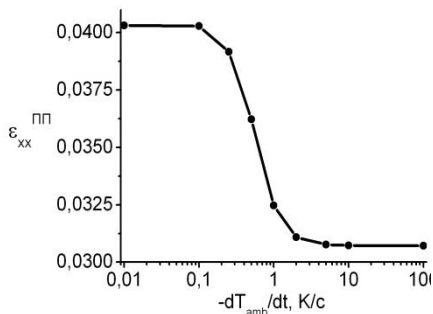


Рис. 1.33. Залежність величини ефекту пластичності перетворення $\epsilon_{xx}^{ПП}$ від швидкості зміни температури довкілля

Розглянемо муфту з матеріалу з пам'яттю форми, що є нескінченним порожнистим круговим циліндром, якій створюють паралель-

ні осі Oz . Для зручності використовуються циліндричні координати r , θ , z (рис. 1.34). На зовнішній і внутрішній поверхнях муфти задаються не залежні від координати z радіальне переміщення або тиск. Розв'язання задачі визначення деформацій і напружень у припущенні, що відомі не пружні деформації, для муфти проводиться так само, як для суцільного циліндра. Відмінність полягає у постановці граничних умов на внутрішній поверхні.

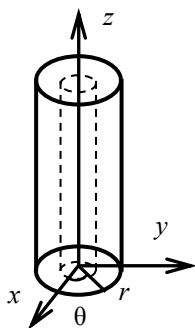


Рис. 1.34. Циліндричні координати

Чисельний експеримент імітував реальний процес підготовки і збірки термомеханічного з'єднання (ТМЗ). Розглядали дві сполучні муфти, тонкостінну і товстостінну з внутрішнім діаметром 20 мм і товщиною стінок 2 і 10 мм. Внутрішній діаметр труби, на яку здійснювали посадку муфт, 19 мм, зовнішній – 20,6 мм. Константи матеріалу труби: модуль Юнга $E_T = 100$ ГПа, коефіцієнт Пуассона $\nu_T = 0,33$. У початковий момент часу температура муфти і довкілля дорівнювала 380 К. На першому етапі моделювали охолодження муфти через інтервал прямого мартенситного перетворення. При цьому задавали зміну температури довкілля від 380 К до 290 К із швидкістю 100 К/с і витримці при 290 К до вирівнювання температури по товщині муфти. Потім в мартенситному стані моделювали дернування муфти, для чого задавали збільшення її внутрішнього діаметру на 1,2 мм і здійснювали розвантаження. Потім здійснювали нагрів муфти з посадкою на пружну трубу. На останньому етапі проводили охолодження з'єднання, задаючи зміну температури довкілля від 380 К до M_f (300 К) із швидкістю 100 К/с і витримку при 300 К до вирівнювання температури по товщині.

Рис. 1.35. ілюструє зміну поля температур при охолодженні муфт. Видно, що температури дуже неоднорідні по товщині муфти.

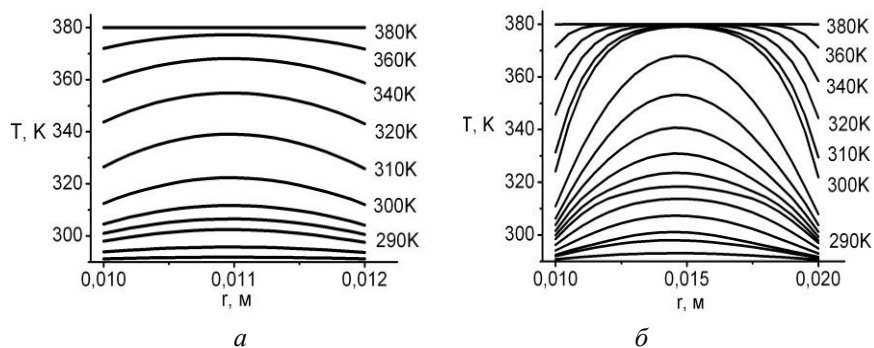


Рис. 1.35. Радіальних розподілів температур в тонкостінній (а) і товстостінній (б) муфтах при охолодженні для деяких послідовних моментів часу, відповідних вказаній справа температурі довкілля. Швидкість зміни температури довкілля 100 K/c

Максимальна різниця температур усередині і на поверхні для тонкостінної муфти складає 13 K, для товстостінної – 60 K.

На рис. 1.36 наведені залежності внутрішнього тиску P_a від радіального переміщення внутрішньої поверхні муфти U_a при роздачі і розвантаженні для тонкостінної та товстостінної муфти.

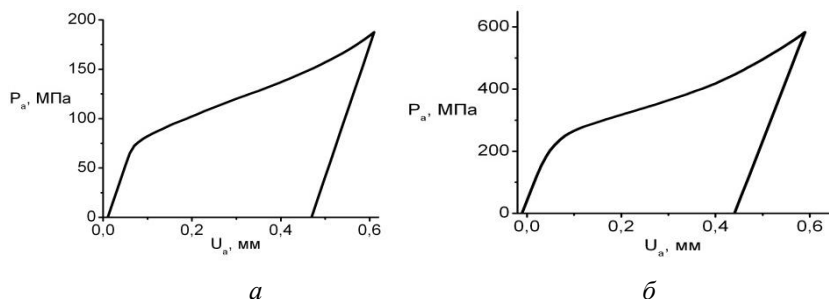


Рис. 1.36. Діаграми дорнування тонкостінної (а) і товстостінної (б) муфт

Розподіли радіальних та окружних нормальних напружень σ_r , σ_θ при роздачі товстостінної муфти наведені на рис. 1.37. Криві 1 ві-

дповідають розподілу напружень по радіусу після охолодження і витримки при 290 К, криві 2–4 навантаженню. Видно, що для товстостінної муфти розподіл нормальних радіальних напружень нелінійний, а нормальне окружне напруження суттєво неоднорідне по товщині муфти.

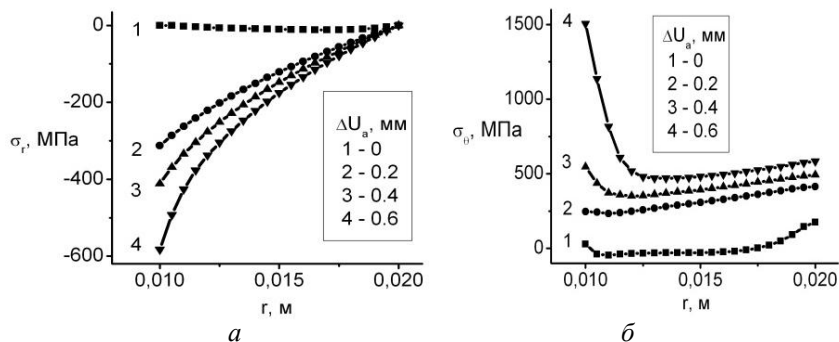


Рис. 1.37. Радіальні розподіли напружень σ_r (а) і σ_θ (б) під час збільшення внутрішнього діаметру товстостінної муфти при температурі 290 К і заданих переміщеннях внутрішньої поверхні муфти (ΔU_a)

Залежність переміщення внутрішньої поверхні муфти (U_a) при підготовці та збиранні ТМЗ від часу показана на рис. 1.38, а. Ділянка AB відповідає охолодженню муфти, BC – збільшенню внутрішнього діаметру на 1,2 мм, CD – розвантаженню, DE – нагріванню муфти у вільному стані, поки її внутрішня поверхня не торкнулася труби, EF – нагріву у контакті з трубою. З початком перетворення починається повернення деформацій. Коли радіальне переміщення внутрішньої поверхні муфти досягає 0,3 мм, муфта сідає на трубу. Оскільки пружна труба заважає поверненню деформацій, відбувається генерація напружень (ділянка EF на рис. 1.38, б). При подальшому охолодженні ТМС до 300 К контактний тиск різко знижується і з причини неоднорідності полів напружень встановлюється на невеликому кінцевому значенні (ділянка FG).

Таким чином, показана можливість моделювання процесів підготовки і збирання термомеханічного з'єднання при різних режимах нагріву, розрахунку зміни контактного тиску на різних етапах збирання і аварійного зниження робочої температури, а також дослідження

розподілу температури, об'ємної долі мартенситу і напружень по товщині муфти.

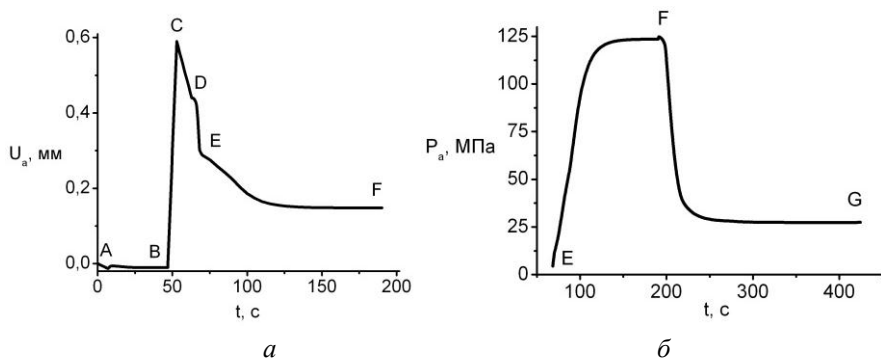


Рис. 1.38. Залежності переміщення внутрішньої поверхні муфти U_a (а) і контактного тиску P_a (б) від часу в товстостінній муфті

Можливе здобуття наближеного (у сенсі мінімізації нев'язкості) із заданою точністю рішення зв'язної термомеханічної задачі для тіла із сплаву з пам'яттю форми з використанням мікроструктурної моделі для опису властивостей матеріалу [15].

В умовах ньютонівського конвективного теплообміну навіть при малій швидкості зміни температури довкілля спостерігається неоднорідний розподіл температур, а, отже, об'ємної долі мартенситу, напружень і деформацій по перерізу зразка. У зв'язку з цим величина ефекту пластичності перетворення зменшується із збільшенням розмірів тіла, тобто має місце масштабний ефект, який починає виявлятися, коли максимальна різниця температур усередині та на поверхні тіла досягає деякого порогового значення.

У процесі та після закінчення реалізації ефекту пластичності перетворення просторова неоднорідність температури і фазового складу наводить до формування областей, в яких рівень напружень більше ніж в два рази може перевищувати їх середнє значення.

На етапі підготовки термомеханічного з'єднання в процесі збільшення внутрішнього діаметру товстостінної муфти розподіл нормальних радіальних напружень практично відразу стає нелінійним, а нормальних окружних напружень – суттєво неоднорідним по товщині муфти [16].

В процесі збирання ТМС на етапі нагріву відбувається генерація напружень, контактний тиск зростає. При подальшому охолодженні з'єднання контактний тиск різко знижується і через неоднорідності полів напружень встановлюється на невеликому кінцевому значенні.

1.7.7. Молекулярні матеріали з елементами пам'яті

В даний час через бурхливий розвиток комп'ютерних технологій виникла необхідність розробки нових елементів пам'яті, які виявилися б більш компактними що існують. Одна з бажаних меж такого «зменшення» – це структури, в яких елементом пам'яті була б окрема молекула. Як показали недавні дослідження, це можливо реалізувати на практиці, використовуючи кластери заліза Fe_4 , що володіють чималим сумарним спіном і анізотропією. Частки на основі заліза демонструють високу стабільність по відношенню до окислення, чим вигідно відрізняються від інших кластерів, наприклад Mn_{12} (рис. 1.39).

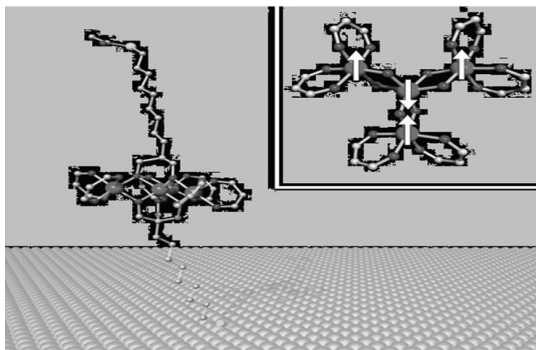


Рис.1.39. Схема, що ілюструє окрему молекулу, закріплену на золотій підкладці

Структура зразка, наведеного на рис. 1.39, має чотири атоми заліза, які розташовуються у площині, паралельній підкладці, сполучені молекулами 2-гідроксиметіл-1,3-пропандіола, тоді як перпендикулярно цій площині розташовані молекули 11-(ацетилтіо)-2,2біс (гідроксиметил)ундекан-1-ола, одна з яких здійснює закріплення на підкладці (з утворенням зв'язку $Au-S$).

Як метод синтезу використовувалося осадження з розчину, причому отримані зразки були моношаровими.

Слід зазначити, що парамагнетизм має місце при температурах, менших 1 К, а гістерезис з'являється при ще нижчих температурах – 0,5 К. Це пов'язано з тепловими флуктуаціями, що ілюструє рис. 1.40, на якому наведені відповідні температурні та часові залежності.

Таким чином, дана відповідь на питання чи «Можна створити елементи пам'яті розміром в молекулу?». Звичайно, на шляху практичного використання пристроїв з таким типом пам'яті знаходиться ще багато перешкод (багато з них досить очевидні – необхідність підтримки наднизьких температур, складність прочитування і запису тощо), але перспективність цього напрямку досліджень очевидна [17].

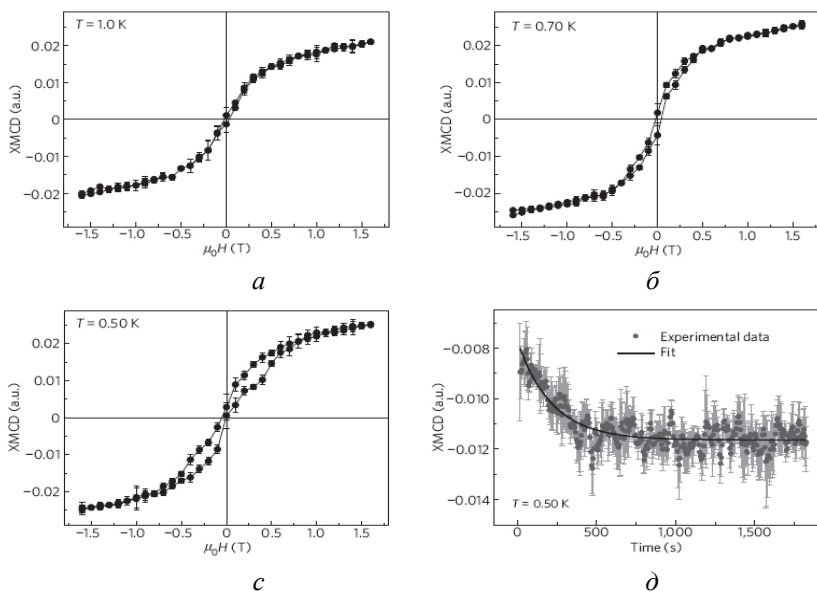


Рис. 1.40. а, б, с – залежність петлі магнітного гістерезису від температури, д – залежність даних циркулярного дихроїзму від часу. Зразок знаходився в полі 2,0 Т, яке було швидко змінено на –0,25 Т.

Намагніченість зменшується по експоненціальному закону

1.7.8. Отримання електроіскровим методом порошків сплавів з ефектом пам'яті форми

В Україні також проводяться дослідження сплавів з ефектом пам'яті форми, у тому числі колективом учених з Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова (А.П. Шпак, Ю.Н. Коваль, Р.Я. Мусієнко, В.І. Коломійцев, П.Г. Яковенко, Г.Е. Монастирський) і Інституту електродинаміки НАН України (А.А. Щерба), які отримували сплави порошків електроіскровим методом.

Незмінний інтерес до сплавів з пам'яттю форми обумовлений, в першу чергу, унікальними особливостями Ti–Ni сплавів. Нова хвиля широкомасштабних досліджень цих сплавів викликана феромагнітними сплавами з пам'яттю форми і, зокрема, – на основі Ni–Mn–Ga. Проте, мала пластичність, погана механічна оброблюваність цих сплавів стимулює безперервний пошук нових методів виробництва і термообробки сплавів, і методи порошкової металургії займають тут не останнє місце.

Серед методів отримання металевих порошків на основі Ti–Ni, найбільше поширення полягає в атомізації сплаву в струмені газу або рідини [18]. Він дозволяє отримувати сферичні частки в широкому діапазоні розмірів від 2 до 500 мкм. На жаль, використання методів атомізації сплавів не виправдане для виробництва значної кількості дрібнодисперсного порошку з розмірами часток менше декількох мікрон. Вихід порошку з Ti–Ni з частками субмікронних розмірів значно вищий в методі механічного помелу [19]. Великий недолік методу механічного помелу полягає у значному рівні забруднюючих домішок і додаткових фаз, які з'являються в порошку, що готується з елементних матеріалів. Тому використання заздалегідь виплавлених матеріалів представляється переважним. Перевага методу електровибуху дроту [20], що дозволяє отримувати особливо дисперсні порошки, частенько нівелюється високою вартістю устаткування, енерговитрат, підготовки вихідних матеріалів і незначною кількістю отриманого порошку. Перспективним є метод електроіскрової ерозії [20], головним чином, завдяки своїй принциповій технологічній простоті, та що потенційно дозволяє отримати порошок заданого хімічного складу в широкому діапазоні розмірів, з відносно низьким рівнем забруднення.

Зазвичай порошки використовуються як напівфабрикати або вихідні матеріали в подальшому технологічному процесі, та вивчення мартенситного перетворення в них є лише допоміжною метою в повному дослідженні. Зараз є лише декілька робіт, що якимось чином піднімають питання вивчення мартенситного перетворення і ефекту пам'яті форми у власне порошках на основі Ti–Ni і Ni–Mn–Ga. Виходячи з вищезгаданого, метою дослідників є розв'язання таких задач: а) вивчити принципову можливість отримання дрібнодисперсних порошків методом електроіскрової ерозії з матеріалів з пам'яттю форми без придушення мартенситного перетворення в порошках; б) охарактеризувати отримані порошки; в) дослідити мартенситне перетворення в електроіскрових порошках.

Принципово нова ідея використання відомого методу електроіскрової ерозії полягає у пропусканні струму великої щільності між двома електродами, виготовленими з попередньо виплавленого матеріалу, розміщеними в діелектричному середовищі, що охолоджується, всередині контейнера. Між двома електродами завантажуються шматочки сплаву довільної форми з характерними розмірами 3–5 мм (рис. 1.41).

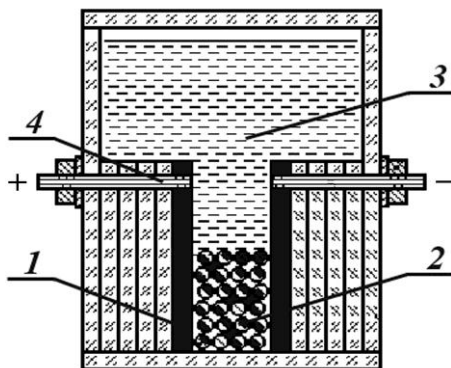


Рис. 1.41. Принципова схема робочої камери установки для отримання порошку електроіскровим методом: 1 – електроди (пластини $60 \times 20 \times 5$ мм); 2 – шматочки сплаву; 3 – діелектрична рідина, що охолоджує; 4 – підведення струму.

Тепло від множинних дугових розрядів, що виникають між електродами і шматочками матеріалу, викликає розплавлення і випар електродів і шматків сплаву. Розплавлені крапельки і пари металів гартуються діелектричним середовищем, що охолоджує частки порошку. Такі порошки були отримані на установці, розробленій в Інституті електродинаміки НАН України [19]. Основні технологічні параметри, використані в роботі для здобуття порошків методом електроіскрової ерозії, такі: амплітуда імпульсу напруги 100–300 В, амплітуда імпульсу струму 500–1600 А, тривалість розрядного імпульсу 15–70 мс, продуктивність установки до 5 г/хв. Сплави для дослідження виплавлялися в індукційній печі в атмосфері аргону, кожен в злитках по 0,5 кг. Зі злитків Ti–Ni-сплавів шляхом гарячого прокату виготовлялися заготовки товщиною 4 мм, з яких надалі готувалися зразки для досліджень і напівфабрикати для приготування порошку. Сплави Ni–Mn–Ga досліджувалися в литому стані.

Розподіл часток порошків за розмірами вивчався з використанням гранулометра CILAS 715 E482 для Ti–Ni-порошків, отриманих в етанолі та методом оброблення металографічних зображень – для всіх інших. Морфологічний аналіз отриманих порошків здійснювався за допомогою мікроскопів NEOPHOT-2 і Carl Zeiss Axiovert 40 MAT з автоматизованою системою запису зображення на комп'ютер. Кількісна обробка зображення виконувалася за допомогою програмного пакету Image Pro3. Детально морфологія порошків вивчалася методом скануючої електронної мікроскопії на скануючому мікроскопі Hitachi S-2500 і рентгенівському спектральному аналізаторі Superprobe-733 фірми JEOL.

Рентгеноструктурний аналіз об'єктів виконувався фотометодом (Дебая-Шерера) на апараті УРС-2.0. Зйомка здійснювалася в $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -випромінюванні. Для уточнення результатів фазового аналізу використовувався дифрактометр ДРОН-3М з випромінюванням $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$. Тонка структура порошків вивчалася методом електронної мікроскопії «на просвіт», з використанням JEOL-100CX.

Точки мартенситного перетворення визначалися шляхом калориметричного аналізу за допомогою диференціального скануючого калориметра Mettler-Toledo DSC822e.

Хімічний склад досліджуваних вихідних матеріалів, отриманих порошків і використаних для цього діелектричних рідин приведені в таблицях 1.4 і 1.5.

Таблиця 1.4

Хімічний склад сплавів і порошків на основі Ti–Ni

Середовище	Склад сплавів					Склад порошків				
	Ti ат.%	Ni ат.%	Cu ат.%	Zr ат.%	C/N ₂ /Ar вага.%	Ti ат.%	Ni ат.%	Cu ат.%	Zr ат.%	C/N ₂ /Ar вага.%
Етанол	50,2	47,2	2,5	—	—	47,6	49,1	3,4	—	4,02/—
	50,2	35,9	13,8	—	0,10/—	47,9	37,0	15,1	—	4,82/—
	50,2	25,5	24,3	—	—	47,1	28,9	24,0	—	—
	28,2	24,7	23,7	23,4	0,17/—	37,7	30,4	19,3	12,6	6,02/—
Рідкий азот	48,7	46,2	0,8	3,4	0,22/—	47,1	48,4	0,9	3,7	0,19/3,28
Рідкий аргон	48,7	46,2	0,8	3,4	0,22—	47,5	48,1	0,9	3,6	0,22/<0,02

Таблиця 1.5

Хімічний склад сплавів і порошків Ni–Mn–Ga

Середовище	Склад сплавів				Склад порошків			
	Ni ат.%	Mn ат.%	Ga ат.%	C/N ₂ /Ar вага.%	Ni ат.%	Mn ат.%	Ga ат.%	C/N ₂ /Ar вага.%
Рідкий аргон	49,1	28,5	22,5	0,19/— /—	46,8	30,9	22,3	0,19/—<0,02

Вміст основних елементів визначався стандартними спектроскопічними методами. Наявність вуглецю і азоту встановлювалася за кількістю CO₂ і NO₂ у спалюваних зразках. З табл. 1.4 видно, що використання етанолу як діелектричного середовища, що охолоджує, призводить до високого рівня забруднення вуглецем (аж до 6 вага. %) в порошках Ti–Ni. Хімічний склад електроіскрових порошків відрізняється від хімічного складу вихідних матеріалів. Ця відмінність більша, коли в якості охолоджуваної рідини використовувався етанол. Навпаки, використання рідкого азоту або рідкого аргону забезпечує низьку забрудненість вуглецем, а також прийнятне збігу хімічних складів сплавів і електроіскрових порошків як для Ni–Mn–Ga, так і

Ti–Ni сплавів. В той же час, в порошках Ti–Ni, отриманих в середовищі рідкого азоту, було знайдено значний вміст азоту.

У розподілах для порошків Ti–Ni, отриманих в етанолі, спостерігалось декілька піків. Передбачається, що списи обумовлені різними механізмами утворення часток порошків: 1) механічним руйнуванням шматочків і електродів під дію електроудару, 2) гартуванням розплавленого матеріалу з рідкого стану; 3) гартуванням з пароподібного стану. Механізми ці обумовлюють широку дисперсію по розмірах часток і різноманітність форми часток від сферичної, типової для утворення з рідкої фази (частинки розмірами 2–20 мкм), пароподібної фази (діаметр частинок менший ніж 1–2 мкм), до нерегулярної, типової для механічно роздроблених частинок порошків з розмірами більшими ніж 20–50 мкм. Результати аналізу металографічних зразків, отриманих зрізом композиту що складається з порошку і епоксидної смоли, в цілому збігаються з результатами гранулометричного аналізу, наведеними проте лише для часток розмірами більше декількох мікрон. На розподілах, отриманих цим способом, присутні лише два піки, що відповідають «механічній» фракції та частинкам, утвореним в результаті гарту з рідкої фази. Беручи до уваги, в основному, сферичну форму частинок, легко підрахувати об'ємну долю що доводиться на частки з вибраним діаметром. На залежності об'ємної долі від діаметру частинок (рис. 1.42) більший пік відповідає частинкам, створеним в результаті гарту з рідкої фази.



Рис. 1.42. Розподіл частинок порошку Ti–Ni–Zr–Cu, отриманого електроіскровим методом у середовищі рідкого аргону

Хоча на металографічних зображеннях частинки з розміром тих, що відповідають цьому піку, і вищим, трапляються рідко, їх

об'єм робить значний внесок в загальний об'єм порошку. Обчислений таким чином розмір сферичних порошинок D_{\max} , що відповідає максимуму в об'ємному розподілі, становить 25 ± 3 мкм для порошків Ti–Ni сплавів, отриманих в етанолі, та 50 ± 3 мкм для порошків Ti–Ni–Zr–Cu і Ni–Mn–Ga, отриманих в криогенних рідинах.

Морфологія частинок порошків побічно підтверджує припущення про механізми утворення порошків. Частинки з розмірами меншими, ніж 50 мкм, мають зазвичай сферичну форму незалежно від матеріалу порошку (рис. 1.43, *а*).

Частинки з розмірами більше 100 мкм, як правило, володіють нерегулярною формою (рис. 1.43, *б*). У разі сплаву Ni–Mn–Ga для особливо крупних порошинок спостерігалася голчаста форма з характерною довжиною голки 1–3 мм. Ймовірно, ці голкоподібні частинки утворюються в результаті розлому по кордонах зерен, що мають довгасту форму, як наслідок кристалізації Ni–Mn–Ga в процесі лиття сплаву у виливницю.

У раніше проведених дослідженнях методами скануючої електронної мікроскопії була підтверджена сферична форма частинок порошків Ti–Ni, отриманих в етанолі [19]. При цьому деякі з частинок виявилися порожнистими. Для порошків сплавів Ti–Ni і Ni–Mn–Ga (рис. 1.44, *а*), отриманих в криогенних рідинах методом скануючої електронної мікроскопії була також виявлена, в основному, сферична форма частинок.

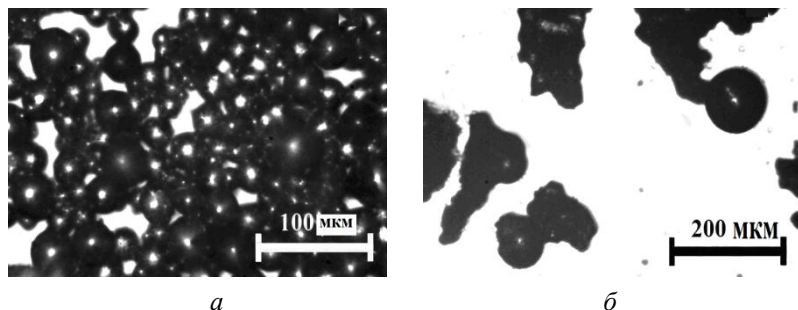


Рис. 1.43. Типова морфологія частинок порошків, отриманих електроіскровим методом. Металографія. Сплав Ni–Mn–Ga. Середовище здобуття – рідкий аргон: *а* – сферична форма частинок; *б* – великі порошинки неправильної форми

Методами скануючої електронної мікроскопії встановлено також, що найбільші частки порошку сформовані з дрібніших з розмірами близько 1–3 мкм (рис. 1.44, б). Інша особливість, спостережувана для компактування порошків Ni–Mn–Ga, це наявність великих вийомок на поверхні деформованих часток порошків, що може інтерпретуватися як результати наявності крихкості в частках порошку (рис. 1.44, б).

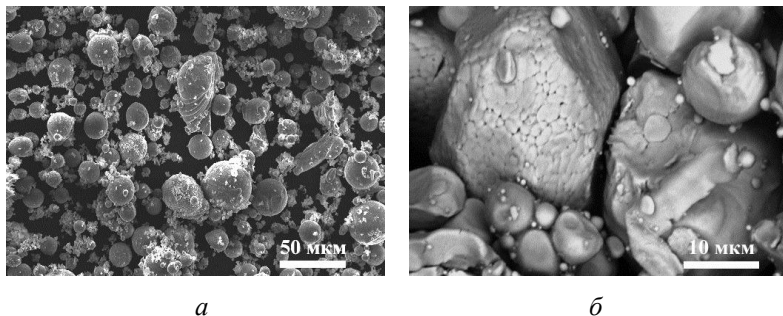


Рис. 1.44. СЕМ – зображення часток порошку Ni–Mn–Ga, отриманого в середовищі рідкого аргону. *а* – порошок після відпалу при 750 °С; *б* – порошок після компактування

Результати, отримані методом електронної мікроскопії, що просвічує, підтвердили що, найменші частинки Ti–Ni порошків, отриманих в етанолі, мають розміри близько 10 нм і демонструють тенденцію до формування конгломератів (рис. 1.45, *а*).

Аналіз електронограм показує, що, в основному, найменші частки порошку мають структуру В2. Тривалі експозиції таких конгломератів наводили до двояких результатів. Деякі частинки поступово зникали під дією пучка, інші ж навпроти, збільшувалися в розмірах, часто змінюючи свою морфологію та кристалічну структуру (рис. 1.45, *б*). Оскільки при дослідженнях використовувалася вуглецева підкладка, було висловлено припущення про активну взаємодію частинок порошку з підкладкою в результаті нагріву електронним пучком. У інших випадках спостерігалася перекристалізація конгломератів в колоні мікроскопа під дією електронного променя (рис. 1.45, *в*). Ці області рекристалізації мали мартенситну структуру (В19' фаза), що побічно вказує на схожість хімічного складу

принаймні деяких порошків і вихідного матеріалу, оскільки останній при даних складах при кімнатній температурі знаходиться в мартенситному стані.

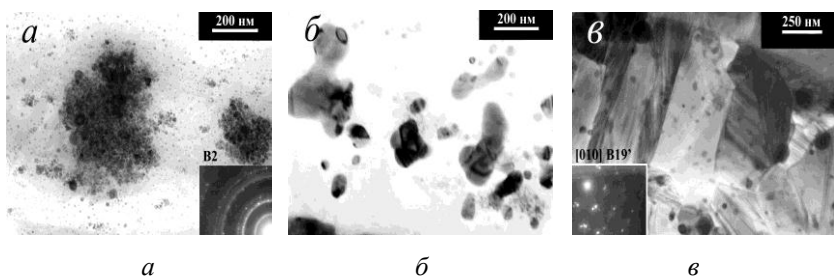


Рис. 1.45. Порошок Ti-Ni-Cu-Zr, отриманий в середовищі етанолу. СЕМ-зображення. *а* – конгломерати з найменших часток в основному в аустенітному стані (B2 фаза); *б* – частки змінили морфологію під дією електронного пучка; *в* – рекристалізація в колонні мікроскопа конгломерату (дифракція від двох типів кристалітів з віссю зони близькою до [010] B19')

Найменші частинки порошку Ti-Ni, отримані в рідкому аргоні. Частинки з розмірами менше 100 нм мали чітко виражену кристалічну структуру (рис. 1.46, *а*).

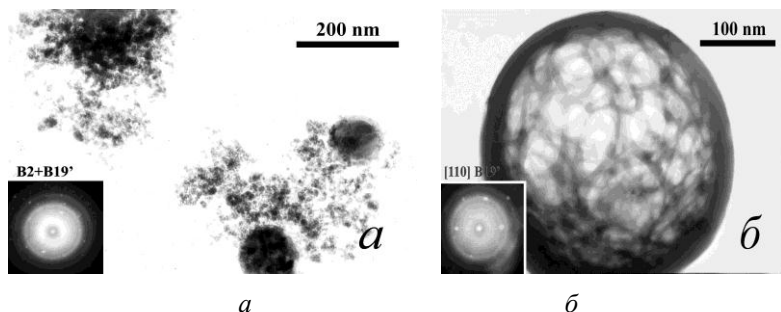


Рис. 1.46. Порошок Ti-Ni-Cu-Zr, отриманий в середовищі рідкого аргону. СЕМ-зображення. *а* – конгломерати з найменших частинок в аустенітному і мартенситному стані (B2 + B19' фази); *б* – округла частинка порошку, вісь зони [110] B19' (дифракція отримана від краю частинки)

Частинки розмірами більше 0,1 мкм, як правило, не прозорі, за винятком деяких з них, що демонструють тонку структуру і, мабуть, є порожнистими (рис. 1.46, б). Явища ж рекристалізації і взаємодії порошку з підкладкою не виявлені.

Безпосередній доказ наявності порожнистих частинок порошку було отримано з металографічних знімків поперечного зрізу механічно відполірованих шліфів виготовлених з порошоків Ni-Mn-Ga, Ti-Ni, замішаних з протокриловою пластмасою (рис. 1.47).

Кількість частинок, що спостерігалися, з порами коливалася від 2 до 10 % від всієї кількості зареєстрованих частинок і залежало від методики приготування шліфа. Проте об'ємна доля таких частинок значно більша, оскільки пори спостерігалися, в основному, в досить крупних порошинках.

Спектроскопічні Оже-дослідження детально описані в [19] та показали, що порошки Ti-Ni-сплавів, отриманих в етанолі, мають високий рівень забруднення вуглецем, присутнім в порошку як в незв'язаному стані (подібно до сажі) так і у вигляді Ti(C, O). Рентгенівські дослідження порошоків Ti-Ni, отриманих в етанолі підтвердили наявність забруднюючих домішок в порошках. У спектрах порошоків окрім аустенітних (B2) і мартенситних піків (B19, B19'), спостережуваних у вихідних зразках сплавів Ti-Ni, були виявлені рефлекси TiC і Cu_2O , які майже збігаються (рис. 1.48).

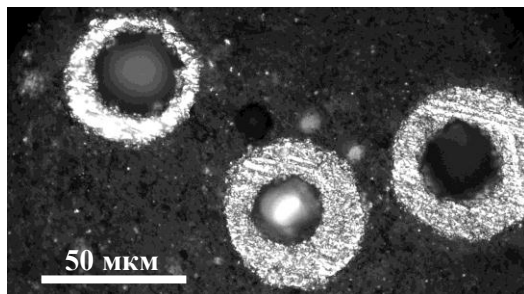


Рис. 1.47. Пористі частинки порошку Ni-Mn-Ga, отриманого в середовищі рідкого аргону

У той же час, рефлекси карбідів і оксидів не відбувалися у спектрах Ti-Ni порошоків, отриманих у кріогенних рідинах, і порошках Ni-Mn-Ga, отриманих у рідкому аргоні. Крім того, виявлено,

що голчасті частинки порошку Ni–Mn–Ga перебувають у монокристалічному (мартенситному) стані за кімнатної температури.

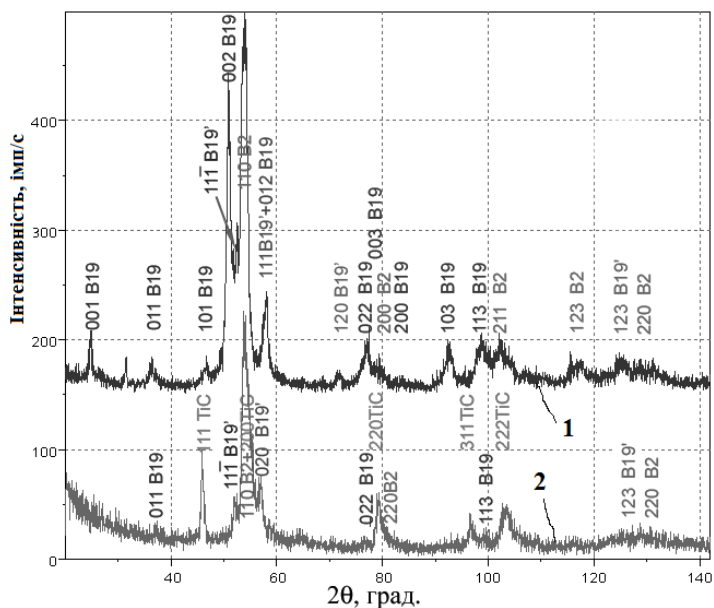


Рис. 1.48. Рентгенограма сплаву (1) і порошку (2) Ti-Ni-Cu

У результаті калориметричних досліджень встановлено, що голкоподібні та крупні сферичні частинки порошку Ni–Mn–Ga демонструють всі особливості, характерні для масивних сплавів, а саме феромагнітне перетворення біля 100 °С і мартенситного перетворення декілька вище за кімнатну температуру (рис. 1.49, а).

У той же час, сферичні частки порошоків Ni–Mn–Ga розмірами менше 40–50 мкм у вихідному стані (відразу після здобуття) не зазнають мартенситного перетворення. Мартенситне перетворення було ініційоване у сферичних порошках відпадом при 700 °С, що підтверджено калориметричними дослідженнями (рис. 1.49, б). Відзначимо, що як температурний інтервал феромагнітного, так і мартенситного перетворення досить широкий, що може вказувати на значний розкид у хімічному складі часток порошку.

Зважаючи на отримані результати можна укласти, що методом електроіскрової ерозії в середовищі етанолу, рідкого аргону та

рідкого азоту отримані частки порошків сплавів Ti–Ni–Cu–(Zr) і Ni–Mn–Ga з розмірами 10–200 нм. Тоді як в порошках, отриманих в етанолі, помітна доля карбідів і оксидів, порошки з малим рівнем вуглецевих домішок можуть бути отримані при електроіскровій обробці у вуглецевих діелектричних рідинах, зокрема, в рідкому азоті або аргоні.

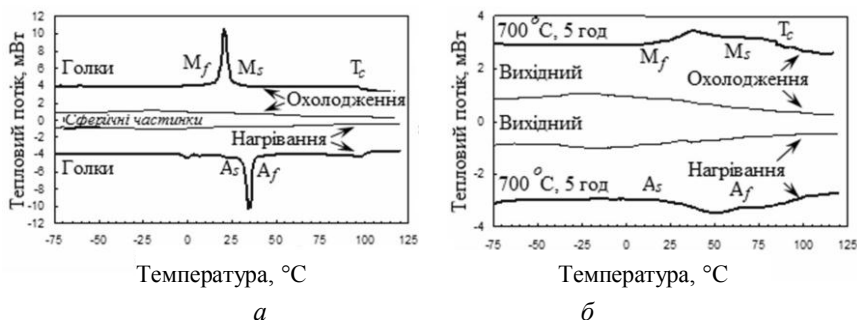


Рис. 1.49. Тепловий ефект мартенситного перетворення для порошку Ni–Mn–Ga: *а* – порошків у вихідному стані (голок і дрібних сферичних частинок); *б* – дрібних сферичних порошків після відпалу, де для зручності порівняння наведено калориметричні криві для сферичних порошків у вихідному стані (як на *а*). Позначені точки початку і кінця прямого (M_s , M_f) й оберненого (A_s , A_f) мартенситного перетворення, а також точка Кюрі T_c

Типові корисні питомі енерговитрати на виробництво порошку можуть бути легко підраховані з наступних міркувань. Апроксимація форми імпульсу напруги і струму трикутною, дає, що потужність одного імпульсу розряду складає $W_1 = 1/4 U_{\max} I_{\max} = 1/4 \times 250 \times 1624 \cong 100$ кВт. Відповідно, при тривалості імпульсу 55 мкс, енергія одного імпульсу-порядку 5,5 Дж. При частоті дотримання імпульсів 20 Гц, за 1 годину обробки Ti–Ni сплаву в середовищі рідкого аргону було отримано 33,35 г порошку і витрачена енергія 400 кДж. Звідси отримуємо, що корисні питомі енерговитрати складають близько 12 кДж/г. Оскільки, зрештою, велика частина витраченої енергії йде просто на випар аргону, отримуємо, що кількість аргону, який випарувався в перебігу години, складає $m_{\text{Ar}} \approx E/\lambda_{\text{Ar}} = 2,5$ кг або 1,8 л. Насправді, кількість аргону, що випа-

рувався, була близько 3 літрів, оскільки частина аргону вирушає на первинне охолодження робочої камери.

Розподіл порошків по розмірах складається з декількох піків, що вказує на різні механізми утворення частинок порошків: механічне руйнування, гарт з рідкого і пароподібного станів. Частки порошку, сформований в результаті гарту з рідкого і пароподібного стану мають сферичну форму; ті, що сформувалися, в результаті механічного руйнування – нерегулярну. Найбільш цікавий результат полягає в тому, що, згідно з металографічними дослідженнями, від 2 % до 10 % часток виявилися порожнисті, незалежно від матеріалу порошку і використовуваної для його здобуття діелектричної рідини. Кількість порожнистих порошинок, спостережуваних на металографічних шліфах, суттєво залежить від способу приготування шліфа – якості поліровки поверхні, типа полірувальних матеріалів, вживаного травильника тощо. Тому цей метод може служити лише для встановлення самого факту наявності порожнистих частинок порошку, але не для точної оцінки їх кількості.

Не дивлячись на вказану особливість, механізм утворення порожнистих порошинок може бути ключем до встановлення механізму утворення сферичних порошинок під дією електроіскрової ерозії. Згідно [20], останній може бути обумовлений декількома чинниками: 1 – конденсацією матеріалу на стінках міхурів газу, що з'являються у процесі електроіскрової обробки в рідині, яка охолоджує; 2 – об'ємним стискуванням розплавлених крапельок матеріалу, що твердіють, яке знову таки починається з поверхні крапельок; 3 – можливою залежністю розчинності газу (аргону, азоту та ін.) в матеріалах порошку від температури. На відміну від цих результатів, в наших дослідженнях встановлено, що пористі порошки виявляються при отриманні всіх трьох досліджених типів рідин. Матеріал порошку, якщо і впливає на характер пористості (розміри пір, товщина стінок), то лише незначною мірою. Крім того, в даний момент неможливо стверджувати, чи є поява пористих порошинок наслідком дії особливого механізму порошкоутворення або це обов'язковий наслідок дії загального механізму. В такому разі ми не спостерігаємо 100 % пористих порошків або лише через експериментальні причини, або існує нижній поріг розміру порошинок, нижче за який порожнина усередині не утворюється або вона настільки мала, що експериментальне спостережен-

ня утруднене. Як впливає з даних досліджень на СЕМ, такий поріг існує і лежить в межах 0,1–1 мкм.

З наведених вище чинників, відповідальних за появу пір у середині часток порошку, кожен видається можливим і рівноцінним. Дійсно, об'ємне стискування при кристалізації складає по порядку величини близько 2–6 %. В такому разі радіус пори повинен перебувати в межах $r_p/r = \sqrt[3]{V_p/V_\Sigma} = 27\text{--}39\%$ від радіусу порошинки, що насправді і спостерігається. Тут V_p і r_p об'єм і радіус пори, внаслідок вказаного механізму, що утворилася, V (та r – об'єм і радіус частинки. Далі, якщо передбачити, що розчинність газу (аргон, азот, кисень, вуглекислота) в твердому розчині нехтовно мала, а в рідині набуває кінцевого значення, то вагова доля газу в розплавленому матеріалі легко оцінюється (наприклад для аргону) як $m_{\text{Ar}}/m_\Sigma = \rho_{\text{Ar}}/\rho_\Sigma \cdot R_p^3/R_\Sigma^3 \approx 1,8 \cdot 10^{-3}/6 \cdot R_p^3/R_\Sigma^3 \approx 0,06\text{--}0,1$ ваг. %. Тут вибрані співвідношення радіусу пори R_p і частки R_Σ в межах від 0,2–0,5, що типово для порошоків тих, що спостерігалися в наших експериментах, і до 0,95, що спостерігався в [18], індекси Ar і Σ індексують параметри аргону і матеріалу порошинки. Набуті значення представляються достовірними ще і тому, що вони швидше вказують на долю молекул середовища, яке охолоджує, в пароплазмовому міхурі, виникає в процесі розряду і що може бути довільним. Обидва ці чинники є додатковими і можуть швидше визначати лише розміри пір, а не саму причину їх утворення. Первинною ж конденсація паро-плазмової суміші матеріалу, що починається з поверхні міхурів, яка розширюються під дією високого тиску паро-плазмової суміші.

Як найменше існує два механізми утворення сферичних часток в процесі розряду. Частина енергії розряду йде на локальне розплавлення шматочків матеріалу. По завершенню імпульсу розряду розплавлений метал розбризкується, формуючи сферичні частинки. Можливий механізм розбризкування обговорюється в [19]. Такі частинки не є пористими, подібно до того як не є пористими частинки порошку, отриманого атомізацією розплаву. Остання частина розряду йде на випаровування матеріалу, його часткову іонізацію і утворення ударних хвиль [20] (до 60 %), що виникають в результаті швидкого розширення паро-плазмового міхура. Екс-

периментальні та теоретичні питання фізики одиночного газового розряду в рідині розроблені досить детально [19]. На жаль, при розгляді механізму розряду, зазвичай, нехтують впливом випару електродів і променистим теплообміном з довкіллям (електродами). В той час, коли ці чинники є визначальними при утворенні частинок у методі електроіскрової ерозії, оскільки розміри паро-плазмового міхура порівняні з розмірами шматочків матеріалу, що завантажено між електродами робочої камери. Проте прості оцінки параметрів такого міхура можуть бути зроблені і без деталізації механізму розряду. Верхній поріг енергії в імпульсі, що йде на випар і часткову іонізацію молекул матеріалу в наших експериментах, складав близько 3,3 Дж (з врахуванням енергії що йде на утворення ударних хвиль). Кількість порошку, що утворюється в імпульсі – $m = 0,5 \cdot 10^{-3}$ г. Звідси виходить оцінка для температури паро-плазмової суміші $T = 2/3 \cdot E/vR = 2/3 \times E\mu/mR \approx 3,4 \cdot 10^4$ К. Ця величина є верхньою оцінкою, але за порядком величини збігається з оцінками більшості дослідників [18]. Якщо вважати, що одночасно відбувається множинна кількість розрядів [19] і, що кожен з них створює не менше сотні бульбашок паро-плазмової суміші, то тиск усередині кожного, оцінений в рамках молекулярно-кінетичної теорії газів, буде не менший, ніж 10^3 – 10^5 атм. Величина ця збігається по порядку величини з оцінками, які отримано у рамках теорії одиночного розряду в рідині з оцінкою [20], зробленою для тиску в розрядному каналі що утворюється в методі електроіскрової ерозії. При цьому вона на декілька порядків перевершує величину тиску, розрахованого для експерименту, який моделює умови в методі електроіскрової ерозії з максимальним обліком всіляких чинників, що впливають на процес розвитку парогазового міхура. Відповідно, і швидкість розширення паро-плазмового міхура виявляється на два порядки менше, ніж спостерігається для одиночного розряду. Розбіжності в оцінках тиску і, особливо, швидкості розширення паро-газового міхура вказують на необхідність більшої деталізації механізму його зростання, оскільки останній, мабуть, цілком визначає характер утворення порошку. Насправді, у граничному випадку нескінченно швидкого вкладення енергії в розряд (надкороткий розряд), застосовано автотельне рішення, отримане Седовим [20]. Швидкість розширення міхура складає,

при використаних в наших експериментах параметрах, 1000 м/с і практично весь матеріал зосереджений на кордоні міхура. Відповідно, при твердінні такого міхура яке починається з його поверхні, може утворитися порожниста сфера, або міхур в результаті вибуху розвалиться на дрібні, окремі порошинки, які твердіють. Навпаки, при малих швидкостях розширення міхура (повільний розряд), матеріал розподілений по міхуру більш рівномірно і конденсація, а потім і твердіння відбуваються у всьому об'ємі міхура.

Слід зазначити, що метод електроіскрової ерозії з використанням аргону дозволяє отримувати порошки матеріалів з пам'яттю форми без суттєвої зміни вихідного складу матеріалу, яке, у свою чергу, дає можливість зберегти найважливіші властивості матеріалів, що продемонстроване на прикладі порошоків Ni–Mn–Ga. Потенційно, регулюючи параметри розряду (тривалість, форму імпульсу, частоту дотримання), можна регулювати такі характеристики порошоків, як розміри порошинок та їх пористість.

Контрольні запитання до підрозділів 1.6.–1.7.

1. Який матеріал називають лінійно-пружним і чому компоненти тензора напруження і тензора деформацій пов'язані лінійними співвідношеннями?
2. Яку властивість матеріалу називають пластичністю?
3. Чому елементарний об'єм матеріалу теоретично розглядають, як лінійно-пружний та ізотропний?
4. Як дати фізичне тлумачення коефіцієнта Пуассона?
5. Чому для лінійно-пружного матеріалу справедливий принцип суперпозиції?
6. Чому в законі Гука, у разі зміщення, коефіцієнт пропорційності називають модулем зсуву?
7. Пояснити потенціальну енергію пружної деформації матеріалів
8. Коли непружну деформацію розглядали як пластичну і вважали її незворотною?
9. Пояснити, чому часткову зворотність непружної деформації, називають ефектом пам'яті?
10. Пояснити фізичне значення термомеханічної пам'яті.
11. Що таке реактивне напруження?

12. Склад і практичне використання нікеліда титану або нітинола.
13. Як виникає ефект пам'яті форми сплавів на основі міді?
14. Пояснити, як виникає ефект пам'яті форми на основі термopружного мартенситного перетворення?
15. Чому у процесі охолодження матеріалу з аустенітного стану за певної температури починає утворюватись мартенсит?
16. Пояснити, чому подальше охолодження збільшує кількість мартенситної фази?
17. У разі повного термоцикування утворюється гістерезисна петля, ширина якої за температурною шкалою може бути різною для різних матеріалів: навести приклади для сплавів з ефектами пам'яті форми.
18. Чому термopружні мартенситні перетворення на відміну від звичайних (наприклад у сталях), міжфазові кордони зберігають когерентність?
19. У чому полягає принцип Ле Шательє-Брауна під час деформації, яка призводить до макроскопічної зміни форми зразка?
20. Яку деформацію називають фазовою?
21. Коли фазова деформація матеріалу відновлюється?
22. Чому найбільш ефективним способом деформації є деформація в режимі ефекту пластичності перетворення?
23. Як на практиці використовують схему активної деформації за температури, при якій деформуючи навантаження мінімальні?
24. Дати назву матеріалів, що мають здатність до повернення деформацій, якою можна запрограмувати на досить складні рухи.
25. Пояснити термін «самоспоруджувані конструкції (трансформовані)».
26. З яких сплавів самобудуються космічні антени, які самі розкриваються, складаються з листа і стрижня?
27. Як, поєднуючи силові й деформаційні властивості елементів з ефектом пам'яті форми, проектують прості та ефективні виконавчі пристрої роботів?
28. Як підсилити переміщення всіляких приводів у конвеєрних виробництвах?
29. Як за допомогою термopружного мартенситного перетворення створити щільні та нерозрізнені з'єднання для скріплення труб і стрижнів муфтами зі сплавів з пам'яттю форми?

30. Як, використовуючи пам'ять форми (як властивість інструменту), збудувати вузли, які не піддаються цій операції за традиційною технологією?
31. Пояснити можливості матеріалів з ефектом пам'яті при застосуванні в медицині для витягнення кісток і лікування переломів, з'єднання кісткових фрагментів, при лікуванні сколіозу і кровоносних судин тощо.
32. Роль німецького металурга Адольфа Мартенса (Adolf Martens, 1850–1914) в матеріалознавстві.
33. Яким поліморфним перетворенням притаманна мікроструктура голчаного вигляду, що спостерігається в деяких загартованих металевих сплавах і чистих металах?
34. Яка щільність дислокацій у пакетному мартенситі?
35. Яка щільність дислокацій після сильної холодної деформації?
36. Який мартенсит має назви: масивний, реєчний, недвійниковий, високотемпературний?
37. Який мартенсит називають також голчастим, двійниковим, низькотемпературним?
38. Пояснити, чому у термопружного мартенситу розмір кристалів збільшується?
39. Навести сплави з ефектом пам'яті механічної форми.
40. Пояснити, як розрізняють атермічний мартенсит, що утворився при охолодженні, та ізотермічний мартенсит, що утворюється при постійній температурі?
41. В чому полягає назва явища Г.В. Курдюмова і Л.Г. Хандроса (1949 р.) «термопружний мартенсит»?
42. Чим пояснити те, що мартенсит має метастабільну фазу і не представлений на діаграмі стану залізо-вуглець?
43. Під якими кутами розміщені кристалічні мікропластини мартенситу?
44. Пояснити структурно-обернений мартенситний перехід, який лежить в основі прояву ефекту пам'яті форми, має на увазі оберненість всіх складових мартенситної деформації.
45. Чому центри нової фази мартенситу, когерентні вихідній фазі, зростають, якщо при цьому зменшується вільна енергія системи?
46. Навести приклади молекулярних матеріалів з елементами пам'яті.

1.8. Вплив міжатомної взаємодії на фізико-механічні властивості

Сучасна наука в стані не тільки пояснити багато властивостей твердих тіл, вказати шляхи їхньої цілеспрямованої зміни. Це стало можливим завдяки розширенню й поглибленню досліджень про природу міжатомної взаємодії й електронної будови речовини. Квантова теорія твердого тіла пояснила існування тіл різної природи (діелектриків, напівпровідників, металів) і показала, що фізична картина міжатомної взаємодії безпосередньо пов'язана з особливостями електронної будови речовини.

В основі всіх типів міжатомних зв'язків лежить кулонівська взаємодія електронів й іонів (або ядер), складових речовини, і міжатомні зв'язки розрізняються не природою взаємодії, а характером руху атомів, валентних електронів, іонів (ядер). Традиційно у твердих тілах виділяють іонний, Ван-дер-Ваальсовий, ковалентний або валентний металевий зв'язок. Іонний зв'язок характерний для діелектриків або ізоляторів, ковалентний – для напівпровідників, металевий – для хороших провідників електричного струму – металів. Жоден зв'язок не зустрічається в чистому виді, і дана речовина відноситься до того або іншого типу за характером переважного зв'язку. Зв'язок можна змінювати, змінюючи сполуку об'єкта й зовнішні умови.

Знання про електронну будову речовини постійно збагачуються й удосконалюються. Теорія вже вийшла за рамки чистої науки і є необхідною потребою практики. Нижче розглядаються основні положення електронної теорії, що описують фізичну картину міжатомної взаємодії у твердих тілах. Разом з таким традиційним ставленням, вже викладаються й нові ідеї. Теоретичні викладення практично не використовуються, методи теорії не розглядаються – це предмет окремого обговорення. Передбачається, що читач знайомий з такими поняттями, як електронні оболонки атомів, валентні електрони, рівняння Шредінгера, імпульс частки тощо.

1.8.1. Типи міжатомного зв'язку

1.8.1.1. Іонний зв'язок

Іонний зв'язок характерний для сполук, у яких один елемент є металом, а інший близький до останньої групи Періодичної системи елементів, наприклад, для лужно-галоїдних сполук (NaCl , KBr , Li) іонний зв'язок кулонівською взаємодією різнойменно заряджених іонів. Однак електростатичні сили не можуть утримати систему в рівновазі, тому іонний зв'язок ніколи не буває "чистим". При зближенні іонів виникають сили відштовхування неелектростатичної природи. Це квантово-механічні сили, обумовлені принципом Паулі.

Відповідно до цього фундаментального принципу квантової механіки, два електрони з однаково спрямованими спінами (спін – внутрішній квантовий ступінь свободи, власний момент обертання частки) не можуть перебувати в однаковому квантовому стані, тобто на однаковому енергетичному рівні. Тому електронні оболонки атомів не можуть проникати одне в одне, вони відштовхуються. Загальний характер залежності енергії зв'язку пов'язаний із міжатомною відстанню для іонного типу зв'язку. Такий вид енергії означає, що на більших відстанях між атомами діють сили притягання, що повільно йдуть до нуля при r_k (кулонівське притягання різнойменних іонів), а на досить близьких відстанях перевищують сили відштовхування, що швидко йдуть до нескінченності при r_0 (квантово-механічні сили, обумовлені принципом Паулі), r_0 визначає положення стійкої рівноваги і є постійною решітки.

1.8.1.2. Ван-дер-Ваальсовий зв'язок

Навіть у тих атомах і молекулах, електричний дипольний момент яких дорівнює нулю, існуватиме флюктуючий дипольний момент, пов'язаний з миттєвим положенням електрона в атомі. Миттєве електричне поле, пов'язане з цим моментом, призведе до виникнення індукованого дипольного моменту в сусідніх атомах. У середньому, взаємодія дипольного моменту вихідного атома з індукованими дипольними моментами сусідніх атомів призведе до притягання між атомами, що вигідно енергетично, тому що знижується

енергія системи. Ван-дер-Ваальсова енергія взаємодії зменшується з відстанню як $1/r_6$: Випадково виниклий дипольний момент p_1 створює електричне поле E і p_1/r_3 . Це поле поляризує сусідній атом, створюючи диполь $p_2 = a$ (a – діелектрична сприйнятливність). Енергія взаємодії цих диполів дорівнює потенціальній енергії диполя p_2 у полі E , $U = -(p_2 E) \sim 1/r_6$. Більш чіткий квантовомеханічний розрахунок призводить до такого ж результату.

Величина енергії зв'язку для кристалів з Ван-дер-Ваальсовою взаємодією на один-два порядки менша, ніж в іонних, тому відповідні речовини мають низьку точку плавлення й кипіння. Ван-дер-Ваальсовий зв'язок переважає в інертних газах, що кристалізуються при температурах порядку 10–100 К, у молекулярних кристалах, які побудовані не з окремих атомів, а з молекул. Такими є водень, у вузлах решітки якого перебувають молекули H_2 , фуллерени – кристали, які складаються з молекул, що містять шістдесят атомів вуглецю (C_{60}), та ін.

1.8.1.3. Ковалентний зв'язок

Класичний приклад ковалентного зв'язку – молекула водню H_2 (два електрони й два протони), головну роль в утворенні якої грають обмінні сили. Це сили квантово-механічної природи. Виникають вони через ту ж саму кулонівську взаємодію електронів і принцип Паулі, що враховує кореляцію в русі електронів, обумовлену наявністю спіна. Рівняння Шредингера для молекули водню має два рішення: симетричне щодо перестановки координат електронів (заміна місцями), що відповідає стану з антипаралельними спінами електронів й асиметричне, коли спіни паралельні. Стійкий стан молекули виходить тільки для симетричного рішення (сполучний стан). Щільність електронів у центрі молекули водню і лінія, що з'єднує обидва ядра у випадку симетричного рішення, найбільша, а у випадку антисиметричного обертається в нуль. Симетричний (сполучний) стан енергетично вигідніший, тому що електрони одночасно взаємодіють із обома ядрами й за рахунок цього знижується енергія системи.

Для стану, коли спіни антипаралельні, відбувається взаємна компенсація спінів зовнішніх валентних електронів. Таким чином, при утворенні молекули електрони у зовнішніх оболонках атомів

перебудовуються так, що валентності атомів насичуються, оскільки насичення валентностей полягає в зовнішній компенсації спінів валентних електронів, тому хімічну валентність варто визначати числом електронів зовнішньої оболонки з некомпенсованим спіном. Із цієї причини інертні гази не можуть утворювати ковалентних кристалів і не обмінюють електрони з іншими атомами, тому що електронні оболонки заповнені повністю.

Класичним прикладом ковалентних кристалів є такі напівпровідники: алмаз, кремній, германій. У вуглецю є два електрони в *s*-стані, два в *p*-стані. При зближенні атомів електронні оболонки перебудовуються так, що всі чотири електрони стають неспареними. Розподіл електронної щільності виявляється дуже неоднорідним, спрямованим і володіє тетраедричною симетрією, характерною для структури даних кристалів. У напівпровідникових сполуках елементів III й V груп, а також II й VI груп Періодичної системи, таких, як GaAs, Zn, міжатомний зв'язок представляє вже суміш ковалентної й іонної складових.

1.8.1.4. Металевий зв'язок

У металах багато вільних електронів. Електрони можуть переміщатися з одного атома на іншій. Зв'язок між атомами кристала стає колективізованим. Тому в найпростішому випадку металевий зв'язок можна розглядати або як межу ковалентного зв'язку, або як межу іонного (наприклад, металевий натрій можна представити як $\text{Na}^+ + \text{e}^-$). При всій штучності такого підходу в цьому є щось корисне. Розподілом щільності електронного заряду в кристалах з різним типом зв'язку є й перехід від ковалентного зв'язку до металевого.

Із самого початку свого розвитку теорія металів ґрунтувалася на найпростішій моделі, у якій електрони провідності розглядалися як ідеальний газ вільних часток. Перші роботи, у яких електронний газ у металі описувався за допомогою класичної статистики, не змогли пояснити всі властивості металів. Однак покладена в їхню основу модель була настільки вдалою, що доповнення її принципом Паулі привело до дуже гарного пояснення експериментально спостережуваних властивостей, таких, як електропровідність, теплопровідність металів й ін. Успіх моделі вільних елект-

ронів був парадоксальним, оскільки в металі електрони рухаються в полі сильного іонного кристалічного (періодичного) потенціалу. Облік періодичності діючого на електрони в кристалі іонного потенціалу дозволив показати, що їхній енергетичний спектр має зонну структуру, а енергія електронів є функцією імпульсу (точніше, квазіімпульсу – цим підкреслюється, що електрон рухається в кристалі). Розглянемо докладніше ці положення.

1.8.2. Вільні електрони в металі

При абсолютному нулі рух електронів не припиняється. Через принцип Паулі електрони заповнюють всі стани з імпульсом, меншим граничного p , названого імпульсом Фермі. Кінетична енергія електрона, що відповідає даному імпульсу називається енергією Фермі. Гранична енергія й імпульс, що відокремлюють зайняті стани від незайнятих, через принцип Паулі ростуть із числом часток.

З підвищенням температури невелике число електронів буде переходити зі станів з $p_0 < p$ у стани з $p_0 > p$. Різка границя в імпульсному просторі, що відокремлює зайняті стани від незайнятих, буде розпливатися. Порушення електронного газу буде характеризуватися появою електронів з $p_0 > p$ і вільних станів (дірок) з імпульсом $p_0 < p$ (видалення заряду еквівалентно появи заряду протилежного знака). Функція розподілу, називається функцією Фермі, при абсолютному нулі $T = 0$ К і є різкою сходиною, всі електрони перебувають усередині сфери в просторі імпульсів радіуса p . Поверхня, що відокремлює зайняті стани від вільних, називається поверхнею Фермі. У моделі вільних (не взаємодіючих із кристалічною решіткою й один з одним) електронів це є сфера. Рівень Фермі й поверхня Фермі – реальні фізичні величини, які можуть бути виміряні експериментально. Це важливі поняття, тому що багато властивостей металів визначаються поведінням електронів поблизу поверхні Фермі.

1.8.3. Енергетичні зони

Електрони в атомі мають певні дискретні значення (рівні) енергії. При зближенні атомів один з одним і при утворенні кристала у електронів з'являється можливість обмінюватися місцями,

проходити через потенціальні бар'єри. У результаті таких переходів однакові рівні енергії розщеплюються, причому різниця сусідніх рівнів енергії визначається енергією взаємодії атомів один з одним. Число атомів в одному кубічному сантиметрі кристала $N \sim 10^{22}$. Кожен атомний рівень розщеплюється на N рівнів, відстані між якими тим менші, чим більше N . У межі N вони зливаються, створюючи зони дозволених значень енергії, ширина яких тим більша, чим більша взаємодія між сусідніми атомами. На кожен рівень у зоні відповідно до принципу Паулі можна помістити два електрони із протилежними спінами, а всього в зону – $2N$ електронів. Зонний стан електрона схожий на стан електрона в атомі, і на стан вільного електрона, оскільки він може переміщатися від атома до атома.

Таким чином, стан електрона в кристалі буде описуватися заданням номера зони, якій він належить, і квазіімпульсом, що визначає його енергію в зоні. Вище вже відзначалося, що поняття квазіімпульсу є важливим і підкреслює його відмінність у твердому тілі від імпульсу вільної частки. Оскільки квазіімпульс – вектор, зручно говорити про простір квазіімпульсів, або p -просторі (як для вільних електронів). Якщо зона заповнена електронами, то це означає, що в p -простір даної зони всі місця зайняті електронами: у кожній точці простору по два електрона. Якщо зона заповнена частково, то в p -простір є вільні від електронів області. Поверхня рівних енергій, що відокремлює зайняті стани від вільних, і є поверхнею Фермі.

Електрони можуть змінювати свій квазіімпульс, якщо їм є куди переміщатися в p -просторі. Якщо ж весь p -простір зайнятий електронами, то подібний процес неможливий – принцип Паулі це забороняє. Тому кристали, у яких є частково заповнені зони, повинні проводити електричний струм – це метали. Металевий стан виникає й тоді, коли перекриваються заповнені й порожні зони.

Кристали, у яких є тільки повністю заповнені й повністю порожні зони, є *ізоляторами*, або *діелектриками*. Ті з ізоляторів, у яких при тепловому порушенні помітне число електронів потрапляє в порожню зону, називаються *напівпровідниками* й можуть проводити струм при кінцевих температурах. Можлива ситуація, коли при абсолютному нулі зони незначно перекриваються. Такого роду об'єкти називаються напівметалами (наприклад, вісмут, олово) і

поводяться при низьких температурах як метали, а при високих як напівпровідники. У напівметалів об'єм, охоплюваний поверхнею Фермі, малий, порівняно з об'ємом осередку p -простору, і є доступним для електронів.

У бесщільових напівпровідників, у яких відстань між заповненою й порожньою зонами дорівнює нулю, поверхня Фермі – лінія або точка. В ізоляторів площа поверхні Фермі дорівнює нулю – її просто немає.

Енергія електрона в кристалі вже не квадратична функція імпульсу, як для вільних електронів. Внаслідок періодичних сил, що діють на кожен електрон з боку іонів, вона складним образом залежить від квазіімпульсу. Тому поверхня Фермі вже не сфера, як для вільного електронного газу. У легкого натрію це деформована сфера. Для більше важких металів вона приймає більше вигадливу форму. Для перехідних металів, у яких у формуванні зв'язку беруть участь і внутрішньо, d -електронні, оболонки атомів (перехідні метали), поверхня Фермі є такою, що досить важко її експериментально відновити й зобразити.

Порушення електронної системи кристала (наприклад, при додаванні електричного поля) завжди пов'язане з появою елементарних порушень. У найпростішому випадку це означає, що один з електронів здобуває енергію й, отже, переходить у яку-небудь точку p -простору, вільну від електрона. Для цього в металі електрону обов'язково переходити у порожню зону: залишаючись у тій же зоні, він може збільшити свою енергію. При цьому в раніше зайнятий точці p -простору з'явиться вільне місце – дірка. Дірка поводить себе як позитивно заряджена частка, тобто як античастинка стосовно електрона. Це природно, оскільки, коли всі електрони під впливом поля рухаються праворуч, дірка, залишаючись на тому ж місці, переміщається відносно електронного тіла ліворуч. Частинки й дірки виникають при такому описі як елементарні порушення електронної підсистеми й виникають завжди парами. У строгій теорії їх називають квазічастками, підкреслюючи, таким чином, відмінність від вільних часток.

Слово «дірка» має ще один зміст. Через особливості закону дисперсії – залежність енергії від імпульсу в кристалі – в енергетичній зоні в основному стані можуть існувати вільні від електронів стани, що мають ту ж енергію, що й зайняті. Електрони, що потра-

пили на вільні місця в зоні, поводяться вже як дірки, тобто як позитивно заряджені частки. Поверхня Фермі для цих станів буде дірковою. У загальному випадку поверхня Фермі може мати й електронні й діркові ділянки (кишені).

У фізиці металів форма поверхні Фермі відіграє важливу роль. Вона визначає кінетичні (електропровідність, термо-ЕДС і т. ін.), оптичні, рівноважні термодинамічні властивості металів. Зміна форми поверхні Фермі, порушення її зв'язності (так звані електронні топологічні переходи) можуть призвести до істотної зміни властивостей. Тому на вивчення поверхні Фермі металів, сплавів й інтерметалевих сполук витрачається багато експериментальних і теоретичних зусиль.

1.9. Зонна теорія й переходи

1.9.1. Метал–ізолятор

У рамках зонної картини будь-який перехід метал–ізолятор, що здійснюється при нульовій температурі в кристалічній речовині, повинен бути переходом від стану, коли енергетичні смуги перекриваються, до станів, коли перекриття немає, і, відповідно, – навпаки. Напівпровідники алмаз, кремній, германій під тиском переходять у метал, оскільки зникає енергетичний зазор між заповненою валентною й порожньою зонами. При цьому змінюються міжатомний зв'язок і кристалічна структура. Структура алмаза з тетраедричною координацією міжатомних зв'язків (координаційне число – це число найближчих сусідів атома, і в решітці алмаза воно дорівнює чотирьом) переходить у структуру металевого олова із більшим координаційним числом. Ковалентний зв'язок, який можна представити у вигляді електронних містків, що з'єднують атоми в структурі алмаза, стає металевим, ненаправленим.

Однак можна навести приклади, які не укладаються в рамки зонної теорії. Так, окис нікелю, що є прозорим неметалом, відповідно до зонних розрахунків, повинний мати металеву провідність. Щоб пояснити це протиріччя, потрібно врахувати взаємодію між електронами, тобто вийти за рамки положень звичайної зонної теорії, у якій розглядається рух електрона в полі іонів у кристалі. Як

приклад розглянемо одновимірний кристалічний ланцюжок атомів водню. При великому періоді решітки, тобто при великій відстані між атомами, всім електронам вигідніше перебувати на вузлах решітки, доки потенціальна енергія взаємної електростатичної (кулонівської) взаємодії відштовхування електронів більша їхньої кінетичної енергії. При зменшенні міжатомної відстані й, відповідно, при збільшенні щільності електронів буде збільшуватися їхня кінетична енергія, а їх взаємне кулонівське відштовхування, внаслідок ефектів екранування – послаблятися, і при деякій критичній відстані система набуває властивостей металу. Цей перехід називається переходом Мотта. Уже в такій спрощеній моделі видно, що перехід Мотта ймовірний в вузькозонних системах – так званих сильно корельованих системах. Це окисли, сполуки рідкоземельних елементів, сполуки, що є високотемпературними надпровідниками. Проте теорія переходу Мотта складна й дотепер є предметом наукових дискусій.

Існують й інші переходи метал–діелектрик, не описувані зоною теорією. Наприклад, перехід Андерсона, обумовлений порушенням періодичності кристалічної решітки, і інші, розгляд яких виходить за рамки даної навчальної програми.

1.9.2. Теорія й практика

Електронна теорія твердого тіла в цей час стає необхідною потребою практики. Її досягнення в області створення нових напівпровідникових матеріалів, магнітних, надпровідних, конструкційних і жароміцних сполук і сплавів досить вражаючі. Важливими характеристиками для рішення цих задач є такі властивості, як енергія основного стану, енергія зв'язку, розподіл електронної щільності. Остання характеристика, як ми вже відзначали вище, дає наочну картину міжатомного зв'язку, за якою можна судити про особливості фізичних властивостей (наприклад, металевий сплав із сильно неоднорідним розподілом щільності заряду й відповідно з великою ковалентною складовою у зв'язку повинен бути тендітнішим). Розрахунок енергії основного стану, енергії зв'язку й розподілу щільності електронного заряду складною задачею квантово-механічного опису групи більш ніж 10^{22} см^{-3} заряджених взаємодіючих часток. Нехтуючи рухом ядер, оскільки вони на три порядки важчі електро-

нів, можна звести багатоелектронну задачу до задачі про рух одного електрона в ефективному полі ядер й інших електронів. Подальше вже представляє в принципі розв'язувану квантово-механічну задачу, але вимагає трудомістких обчислень із застосуванням сучасної обчислювальної техніки. Саме таким шляхом був теоретично передбачений ряд жароміцних сплавів й інтерметалічних сполук на основі нікелю, кобальту, титану, рутенію, згодом отриманих на практиці. У теперішній час подібні дослідження ведуться з неупорядкованими сплавами – об'єктами з порушенням правильним розташуванням атомів у кристалічній решітці.

Інший цікавий приклад – фуллерени, об'єкти з малою енергією зв'язку (Ван-дер-Ваальсовий зв'язок), дуже неміцні. Інтеркалювання (впровадження) у гранецентровану решітку цього об'єкта атомів калію різко змінює зв'язок. Виникають ковалентна й навіть металева складові у міжатомному зв'язку: з'являється вузька, наполовину заповнена електронами зона. Більше того, даний об'єкт є надпровідником з температурою надпровідного переходу, що може досягти 40 K!

Тут, мабуть, варто зупинитися, оскільки тема застосування досягнень електронної теорії речовини практично невичерпна. Треба тільки пам'ятати про границі й можливості застосовності різних її наближень.

Контрольні запитання до підрозділів 1.8.–1.9.

1. Пояснити за допомогою квантової теорії твердого тіла наявність тіл різної природи (діелектриків, напівпровідників, металів).
2. Чому фізична картина міжатомної взаємодії безпосередньо пов'язана з особливостями електронної будови речовини?
3. Чому традиційно у твердих тілах відокремлюють іонний, Ван-дер-Ваальсовий, ковалентний або валентний металевий зв'язок?
4. Чому іонний зв'язок характерний для діелектриків або ізоляторів, ковалентний – для напівпровідників, металевий – для хороших провідників електричного струму – металів?
5. Пояснити типи міжатомного зв'язку.

6. Пояснити іонний зв'язок характерний для лужно-галоїдних сполук (NaCl , KBr , Li).
7. Чому іонний зв'язок є кулонівською взаємодією різнойменно заряджених іонів?
8. Чому іонний зв'язок ніколи не буває «чистим»?
9. Чому у разі зближення іонів виникають квантово-механічні сили, обумовлені принципом Паулі (відштовхування неелектростатичної природи)?
10. Пояснити загальний характер залежності енергії зв'язку від міжатомної відстані для іонного типу зв'язку?
11. Як діють кулонівські притягання різнойменних іонів і до чого прагне енергія системи?
12. Чому на досить близьких відстанях превалюють квантово-механічні сили, обумовлені принципом Паулі (відштовхування), що швидко прагнуть до нескінченності?
13. Пояснити Ван-дер-Ваальсовий зв'язок.
14. Чому Ван-дер-Ваальсова енергія взаємодії знижується з відстанню як випадково виниклий дипольний момент p_1 , що створює електричне поле E ?
15. Чому Ван-дер-Ваальсовий зв'язок переважає в інертних газах, що кристалізуються за температур $10\text{--}100\text{ K}$, у молекулярних кристалах, побудованих не з окремих атомів, а з молекул? Навести приклади.
16. Навести класичний приклад ковалентного зв'язку молекули водню H_2 .
17. На прикладі взаємодії двох електронів і двох протонів показати, які утворюються сили, враховуючи принцип Паулі?
18. Сили квантово-механічної природи виникають через кулонівську взаємодію електронів і принцип Паулі. Що враховує кореляцію в русі електронів, обумовлену наявністю спіну?
19. Чому рівняння Шредингера для молекули водню має два розв'язки: симетричний щодо перестановки координат електронів (заміна місцями), що відповідає стану з антипаралельними спінами електронів, й антисиметричний – коли спіни паралельні?
20. Чому в найпростішому випадку металевий зв'язок можна розглядати як межу ковалентного або іонного зв'язку?
21. Що таке вільні електрони в металі?

22. Чому за абсолютного нуля рух електронів не припиняється?
23. Чому, відповідно до принципу Паулі, електрони заповнюють усі стани з імпульсом, меншим від граничного p , названим імпульсом Фермі?
24. Чому кінетичну енергію електрона, що відповідає цьому імпульсу називають енергією Фермі?
25. Чому гранична енергія й імпульс, що відокремлюють зайняті стани від незайнятих, за принципом Паулі, збільшуються із числом частинок?
26. Рівень Фермі й поверхня Фермі – реальні фізичні величини, чи можна їх обчислити експериментально?
27. Чому з підвищенням температури невелика кількість електронів переходить зі станів з $p_0 < p$ у стани з $p_0 > p$?
28. Чому різка границя в імпульсному просторі, що відокремлює зайняті стани від незайнятих, буде розмитою?
29. Чому порушення електронного газу буде характеризуватися появою електронів з $p_0 > p$ і вільних станів (дірок) з імпульсом $p_0 < p$ (видалення заряду еквівалентно появі заряду протилежного знака)?
30. Функція Фермі (розподілу) за абсолютного нуля $T = 0$ К різкою сходинкою, а де перебувають всі електрони?
31. Що називають поверхнею Фермі?
32. Як називають поверхню, що відокремлює зайняті стани від вільних?
33. Чому багато властивостей металів визначаються поведінкою електронів поблизу поверхні Фермі?
34. Пояснити енергетичні зони і чому електрони в атомі мають певні дискретні значення (рівні) енергії?
35. Чому електрони можуть змінювати свій квазіімпульс, якщо їм є куди переміщуватися у p -просторі?
36. Чому енергія електрона у кристалі вже не квадратична функція імпульсу, як для вільних електронів, а унаслідок періодичних сил, що діють на кожен електрон з боку іонів, вона складним образом залежить від квазіімпульсу?
37. Що відбувається, коли один з електронів набуває енергії та переходить у яку-небудь точку p -простору, вільну від електрона?
38. Що відбувається у раніше зайнятій точці p -простору, у якій з'явиться вільне місце?

39. Чому дірка поводить ся як позитивно заряджена частинка, або як античастинка відносно електрона?
40. Чому природно, коли всі електрони під впливом поля рухаються праворуч, дірка, залишаючись на тому самому місці, переміщується щодо електронного тіла ліворуч?
41. Чому частинки й дірка виникають як елементарні порушення електронної підсистеми й завжди парами?
42. Чому в строгій теорії пари (частинка й дірка) називають квазі-частинками, підкреслюючи таким чином відмінність від вільних частинок?
43. Чому в загальному випадку поверхня Фермі може мати й електронні й дірчасті ділянки (кишені)?
44. Яку роль у фізиці металів відіграє форма поверхні Фермі, що визначає кінетичні (електропровідність, термо-ЕДС тощо), оптичні й рівноважні термодинамічні властивості металів?
45. Чому напівпровідники алмаз, кремній, германій під тиском переходять у метал, оскільки зникає енергетичний зазор між заповненою валентною й порожньою зонами?
46. Чому перехід Мотта ймовірний у вузькозонних, сильно корельованих системах?
47. Чому розрахунок енергії основного стану, енергії зв'язку й розподілу щільності електронного заряду є складним завданням квантово-механічного опису колективу більш ніж 10^{22} см^{-3} заряджених взаємодійних частинок?
48. Чому виникають ковалентна й навіть металева складові в міжатомному зв'язку, коли з'являється вузька, наполовину заповнена електронами зона?

2. СПЕЦІАЛЬНІ КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ І СПЛАВИ

2.1. Сплави на основі алюмінію

Алюміній – елемент III групи Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва, порядковий номер 13, атомна маса 26,98, температура плавлення 660 °С. Найбільш важливою особливістю алюмінію є низька щільність. Алюміній володіє високою електропровідністю. Залежно від чистоти розрізняють алюміній особливої чистоти (99,999 %), високої чистоти (99,995 %) і технічної чистоти (99 %).

Як домішки в алюмінії присутні Fe, Si, Cu, Mn, Zn. Алюміній володіє високою корозійною стійкістю унаслідок утворення на його поверхні тонкої міцної плівки Al_2O_3 . Чим чистіший алюміній, тим вища його корозійна стійкість.

2.1.1. Класифікація алюмінієвих сплавів

Всі сплави алюмінію можна розділити на три групи:

1. Сплави, що деформуються, призначені для здобуття напівфабрикатів, а також поковок і штамповок шляхом плющення, пресування, кування і штампування.

2. Ливарні сплави, призначені для фасонного литва.

3. Сплави, що отримуються методом порошкової металургії.

Сплави, що деформуються, та здатність зміцнюватися термічною обробкою підрозділяють на сплави, що не зміцнюються термічною обробкою, і сплави, що зміцнюються шляхом термічної обробки.

Сплави алюмінію широко застосовують у тих випадках, коли важливе зниження маси машини (конструкції).

2.1.2. Алюмінієві сплави, що деформуються, зміцнюються термічною обробкою

Дюралюміні. Дюралюмінами називають сплави Al-Cu-Mg, в яких додатково вводять марганець. Марганець підвищує стійкість дюралюмінію проти корозії, а присутній у вигляді дисперсних часток фази T ($\text{Al}_{12}\text{Mn}_2\text{Cu}$) підвищує температуру рекристалізації та пок-

ращує механічні властивості. Як домішки в дюралюміні присутні залізо і кремній. Залізо, знижує міцність і пластичність дюралюміні. Крім того, залізо утворює з'єднання Al_7Cu_2Fe , нерозчинну в алюмінії. Залізо зв'язує мідь в цьому з'єднанні, унаслідок чого знижується ефект зміцнення при старінні, тому вміст заліза не повинен перевищувати 0,5–0,7 %.

Кремній утворює фази Mg_2Si і $W(Al_xMg_5Cu_4Si_4)$, які розчиняються в алюмінії та при подальшому старінні зміцнюють сплав.

Дюралюмін добре деформується в гарячому і холодному станах. При гарті дюралюміну важливо забезпечити високу швидкість охолодження, тому його проводять в холодній воді. Дюралюміні після гарту піддають природному старінню, оскільки воно забезпечує здобуття вищої корозійної стійкості. Пониження температури гальмує старіння, а підвищення її, навпаки, збільшує швидкість процесу, але знижує пластичність і опір корозії.

Дюралюміні задовільно обробляють різанням в загартованому і зостареному станах і погано – в стані, що відпалений, добре зварюються точковою зваркою і не зварюються зваркою плавленням внаслідок схильності до утворення тріщин. З дюралюмінів виготовляють обшивки, шпангоути, стрингери і лонжерони літаків, силові каркаси, будівельні конструкції, кузови вантажних автомобілів.

Сплави авіаль. Ці сплави поступаються дюралюмінам міцністю, але мають кращу пластичність в холодному і гарячому станах. Авіаль задовільно обробляється різанням і зварюється контактною і аргонодуговою зваркою. Сплав має високу загальну опірність корозії, але схильний до міжкристалічної корозії.

З авіалі виготовляють різні напівфабрикати, крім того, лопаті гвинтів вертольотів, ковані деталі двигунів, рами, двері, для яких потрібна висока пластичність в холодному і гарячому станах.

Високоміцні сплави. Міцність цих сплавів досягає 55–70 кгс/мм², але при меншій пластичності, ніж в дюралюмінів.

При збільшенні вмісту цинку і магнію міцність сплавів підвищується. А їх пластичність і корозійна стійкість знижуються. Додатки марганцю і хрому покращують корозійну стійкість. У порівнянні з дюралюміном, ці сплави володіють більшою чутливістю до концентраторів напружень і зниженою корозійною стійкістю під

напруженням. У них менші межа витривалості та опірність повторним статичним навантаженням.

Сплави володіють хорошою пластичністю в гарячому стані та порівняно легко деформуються в холодному стані після відпалу. Високоміцні сплави застосовують у літакобудуванні для навантажених конструкцій, для виготовлення пресованих і кованих виробів. Вони рекомендуються для стислих зон конструкцій, для деталей без концентратів напружень.

Сплави для кування і штампування. Сплави цього типу відрізняються високою пластичністю і задовільними властивостями, що дозволяють отримати якісні зливки.

Ці сплави використовують для деталей складної форми і середньої міцності, виготовлення, яких вимагає високої пластичності у гарячому стані. Також рекомендуються для важко навантажених штампованих деталей.

Сплави добре обробляються різанням і задовільно зварюються контактною і аргонодуговою зваркою. Сплави схильні до корозії під напруженням і міжкристалічної корозії.

Жароміцні сплави. Ці сплави використовують для деталей, що працюють при температурах до 300 °С (поршні, голівки циліндрів, крильчатки, лопатки і диски осевих компресорів турбореактивних двигунів, обшивка надзвукових літаків). Жароміцні сплави мають складніший хімічний склад, ніж розглянуті вище алюмінієві сплави. Їх додатково легують залізом, нікелем і титаном.

Висока жароміцність сплавів досягається завдяки високому вмісту міді, а також марганцю і титану, що уповільнюють дифузійні процеси. Крім того, титан затримує процес рекристалізації.

2.1.3. Алюмінієві сплави, що деформуються, але не зміцнюються термічною обробкою

До цих сплавів відносяться сплави алюмінію з марганцем або з магнієм.

Сплави Al–Mg додатково легують марганцем, який, утворюючи дисперсні частки Al_6Mn , зміцнює сплав. Ефект від гарту і старіння цих сплавів невеликий, і їх застосовують у стані, після відпалу.

Підвищення міцності при деякому зменшенні пластичності виробів простої форми досягається загартовуванням. Зміцнення, що створюється загартовуванням, знімається в зоні зварки.

Сплави легко обробляються тиском. Добре зварюються і володіють високою корозійною стійкістю. Обробка різанням ускладнена. Сплави застосовуються для зварних і клепаних елементів конструкцій, що зазнають невеликих навантажень і які вимагають високого опору корозії.

2.1.4. Литі алюмінієві сплави

Сплави для фасонного литва повинні володіти високою рідко-текучістю, порівняно невеликою усадкою, малою схильністю до утворення гарячих тріщин і пористості у поєднанні з хорошими механічними властивостями, опором корозії.

Високі ливарні властивості мають сплави, що містять у своїй структурі евтектику. Евтектика утворюється в багатьох сплавах, в яких вміст легуючих елементів більше граничної розчинності в алюмінії. Частіше застосовують сплави Al–Si, Al–Cu, Al–Mg, які додатково легують невеликою кількістю міді та магнію (Al–Si), кремнію (Al–Mg), марганцю, нікелю, хрому (Al–Cu).

Сплави Al–Si. Ці сплави, що отримали назву силуміни, близька за складом до евтектичного і тому відрізняються високими ливарними властивостями, а відливання – більшою щільністю. Володіють високою корозійною стійкістю.

З силумінів виготовляють крупні навантажені деталі (корпуси компресорів, картери і блоки циліндрів двигунів).

Сплави Al–Si порівняно легко обробляються різанням. Заварку дефектів можна проводити газовою і аргонодуговою зваркою.

Сплави Al–Cu. Ці сплави після термічної обробки мають високі механічні властивості при кімнатній і підвищених температурах і добре обробляються різанням. Ливарні властивості сплавів низькі. Ці сплави використовують для виливання невеликих деталей простої форми. Вони схильні до крихкого руйнування внаслідок виділення по кордонах зерен грубих часток CuAl_2 і $\text{Al}_2\text{Cu}_2\text{Fe}$, тому сплави Al–Cu застосовують у загартованому стані, коли ці з'єднання переведені в твердий розчин. Якщо від відливань вимага-

ється підвищена міцність, то їх після гарту піддають штучному старінню при 150 °С.

Сплави Al–Cu малостійкі проти корозії, тому відливання зазвичай анодують.

Сплави Al–Mg. Сплави алюмінію з магнієм мають низькі ливарні властивості, оскільки не містять евтектики. Характерною особливістю цих сплавів є хороша корозійна стійкість, підвищені механічні властивості та оброблюваність різанням. Додавання до сплавів модифікуючих присадок (Ti, Zr) покращує механічні властивості, а берилію зменшує окиснюваність розплаву, що дозволяє вести плавку без захисних флюсів.

Ці сплави призначені для відливань, що працюють у вологій атмосфері, наприклад у суднобудуванні та авіації. Додавання до сплавів Al–Mg кремнію покращує ливарні властивості в результаті утворення потрібної евтектики.

Жароміцні сплави. Структура цих сплавів складається з α-твердого розчину, Cu, що містить, Mg і Ni, і надлишкових фаз Al₂CuMg і Al₆Cu₃Ni. Відливання застосовують після гарту і короткочасного старіння при 175 °С.

Додаткове легування жароміцних сплавів кремнієм покращує ливарні властивості. Для збільшення жароміцності та здрібнення структури сплави легують Fe, Ti, Cr і Mn. Для стабілізації розмірів і зняття внутрішніх напружень сплав піддають відпалу при 300 °С. Для досягнення максимальної жароміцності відливання гартують і піддають старінню при 230 °С. Жароміцні сплави застосовують до деталей, що тривало працюють при 250–270 °С.

2.1.5. Алюмінієві підшипникові сплави

2.1.5.1. Спечені алюмінієві сплави

З цих сплавів виготовляють підшипники. Основними компонентами сплавів є Sn, Cu, Ni, Si, які створюють з алюмінієм гетерогенні структури.

Чим більше в сплавах олова, тим вищі його антифрикційні властивості. Проте в литих сплавах вміст олова не повинен перевищувати 10–12 %, оскільки груба сітка олов'янистої складової, що

утворюється, знижує зносостійкість і опір втомі при підвищенні температури. У деформованих сплавах олов'яниста складова розташовується у вигляді окремих включень усередині зерен, це дає можливість збільшити вміст олова і значно поліпшити антифрикційні властивості сплаву.

При роботі у важконавантажених швидкохідних підшипниках на робочу поверхню сплавів наноситься шар олова або іншого м'якого металу.

2.2. Сплави на основі міді

Мідь – хімічний елемент 1 групи Періодичної системи Д.І. Менделєєва, порядковий номер 29, атомна маса 63,54. Мідь – метал червоного, в зламі рожевого кольору. Температура плавлення 1083 °С. Мідь має найбільші (окрім срібла) електропровідність і теплопровідність. Мідь добре чинить опір корозії в звичайних атмосферних умовах, в прісній і морській воді і інших агресивних середовищах, але володіє поганою стійкістю в сірчистих газах і аміаку.

Мідь легко обробляється тиском, але погано різанням, і має невисокі ливарні властивості, внаслідок невеликої усадки. Мідь погано зварюється, але легко піддається паянню. Її застосовують у вигляді листів, прутів, труб і дроту.

2.2.1. Класифікація мідних сплавів

Розрізняють дві основні групи мідних сплавів:

1. Латунь – сплави міді з цинком.
2. Бронзи – сплави міді з іншими елементами, в числі яких, але лише разом з іншими, може бути цинк.

Мідні сплави володіють високими механічними і технологічними властивостями, добре чинять опір зносу і корозії.

2.2.2. Латунь

Латунню називають подвійні або багатокомпонентні сплави на основі міді, в яких основним легуючим елементом є цинк.

Подвійну латунь часто легують Al, Fe, Ni, Sn, Mn, Pb та іншими елементами. Така латунь називається спеціальною або багатокомпонентною. Введення легуючих елементів (окрім нікелю) зменшує розчинність цинку в міді. Нікель збільшує розчинність цинку в міді. Легуючі елементи збільшують міцність, але зменшують пластичність латуні.

Свинець полегшує оброблюваність різанням і покращує антифрикційні властивості. Опір корозії підвищують Al, Zn, Si, Mn і Ni.

Латунь в наклепаному стані, або з високими залишковими напруженнями і тими, що містять понад 20 % Zn схильні до корозійного («сезонного») розтріскування у присутності вологи, кисню, аміаку. Для запобігання розтріскуванню напівфабрикати з латуні вказаних складів відпалюють при 250–650 °С, а вироби з латуні – при 250–270 °С.

Вся латунь за технологічною ознакою розділяється на дві групи: деформовану, з яких виготовляють листи, стрічки, труби, проволікату і інші напівфабрикати, і ливарну – для фасонного литва.

Ливарна латунь має хорошу текучість, мало схильна до ліквідації та має антифрикційні властивості.

Коли потрібна висока пластичність, підвищена теплопровідність і важлива відсутність схильності до корозійного розтріскування, застосовують латунь з високим вмістом міді. Латунь з великим вмістом цинку володіє вищою міцністю, краще обробляється різанням, але гірше чинить опір корозії.

Латунь, що деформується, володіє високими корозійними властивостями в атмосферних умовах, прісній і морській воді і застосовуються для деталей в суднобудуванні. Вищою стійкістю в морській воді володіє латунь, що легована оловом, отримала назву морської латуні.

Латунь, призначена для фасонного литва, від якого вимагається підвищена міцність, містить велику кількість спеціальних присадок, поліпшуючих її ливарні властивості. Ця латунь відрізняється кращою корозійною стійкістю.

2.2.3. Бронзи

Олов'яні бронзи – це сплави складу Cu–Sn. Максимальний вміст олова в таких сплавах 10–12 %. Сплави, багаті оловом, дуже крихкі. Олов'яні бронзи мають великий інтервал температур кристалізації й тому схильні до ліквації (утворенню розсіяної пористості); при прискороному охолодженні у них різко виражена дендритна будова.

Межа міцності зростає із збільшенням вмісту олова. При високій концентрації олова, внаслідок присутності в структурі значної кількості евтектоїду, що містить крихке з'єднання $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, межа міцності різко знижується.

Олов'яні бронзи зазвичай легують Zn, Fe, P, Pb, Ni і іншими елементами. Цинк покращує технологічні властивості бронзи. Фосфор при вмісті його понад 0,3 % утворює Cu_3P . Він покращує ливарні властивості, підвищує твердість, міцність, пружні та антифрикційні властивості. Нікель підвищує механічні властивості, корозійну стійкість і щільність відливів. Залізо подрібнює зерно, але погіршує технологічні властивості бронзи і опірність корозії. Легування свинцем знижує механічні властивості бронзи, але полегшує обробку різанням і антифрикційні властивості.

Розрізняють олов'яні бронзи, що деформуються, і ливарні. Бронзи, що деформуються, виготовляють у вигляді прутків, стрічок і дроту в нагартіваному та відпаленому станах. Ці бронзи частіше призначаються для пружин і пружинних деталей. Ливарні бронзи містять велику кількість цинку, фосфору і часто свинцю.

Олов'яні бронзи володіють невисокою рідкотекучістю, малою лінійною усадкою, високою корозійною стійкістю і антифрикційними властивостями. Для полегшення обробки тиском бронзи піддають гомогенізації при 700–750 °С з подальшим швидким охолодженням.

Безолов'яні бронзи. Безолов'яні бронзи є сплавами міді з Al, Ni, Si, Fe, Be, Cr, Pb та іншими елементами.

Алюмінієві бронзи. Найчастіше застосовують алюмінієві бронзи подвійні та додатково леговані Ni, Mn, Fe та іншими. Ці бронзи використовують для різних втулок, направляючих сідел, фланців, шестерень і інших невеликих відповідальних деталей. Сплави, що містять до 4–5 % Al, мають високі пластичність і міц-

ність. Бронзи, що містять більше 9 % Al, мають підвищену міцність, але пластичність у них помітно нижча. При вмісті понад 10–12 % Al зменшується вже і міцність сплавів. Залізо подрібнює зерно і підвищує механічні і антифрикційні властивості алюмінієвої бронзи. Нікель покращує механічні властивості та зносостійкість як при низьких, так і високих температурах.

Алюмінієві бронзи добре чинять опір корозії та мають високі механічні й технологічні властивості; бронзи легко обробляються тиском в гарячому стані. Унаслідок хороших ливарних властивостей з них можна виготовляти всілякі відливання. Проте в них спостерігається значна усадка і газопоглинання.

Крем'янисті бронзи. При легуванні міді кремнієм підвищується міцність, а також пластичність. Нікель і марганець покращують механічні та корозійні властивості крем'янистої бронзи. Ці бронзи легко обробляються тиском, різанням і зварюються, володіють високими механічними властивостями, пружністю і корозійною стійкістю. Їх застосовують для виготовлення пружин і пружинячих деталей приладів і радіоустаткування, що працюють при підвищених температурах, в агресивних середовищах.

Берилієві бронзи належать до сплавів, що зміцнюються термічною обробкою. Після гарту бронза володіє міцністю, високою пластичністю і здібністю зміцнюватися при відпустці як безпосередньо після гарту, так і після пластичної деформації в загартованому стані. Відпуск проводять при 300–350 °С.

Разом з високими межею міцності, текучості і пружності берилієві бронзи добре чинять опір корозії, зварюються і обробляються різанням.

Свинцеві бронзи. Свинець повністю не розчиняється в рідкій міді. При 953 °С відбувається монотектичне перетворення і при 327 °С евтектичне. Евтектика за складом майже збігається з чистим свинцем, тому сплави після твердіння складаються з кристалів міді і включень свинцю. Останні розташовуються по кордонах зерен або заповнюють міждендритні простори.

Така структура бронзи забезпечує високі антифрикційні властивості. Свинцеві бронзи використовують для виготовлення вкладишів підшипників ковзання, що працюють з великими швидкостями і при підвищених тисках.

Часто свинцеві бронзи легують нікелем і оловом, які, розчиняючись в міді, підвищують механічні та корозійні властивості. Свинцеві бронзи з добавкою олова і нікелю, що володіють високими механічними властивостями, використовують для виготовлення втулок і вкладишів підшипників без сталевих основи.

2.3. Сплави на основі заліза

Чисте залізо – метал сріблястий – білого кольору. Атомний номер 26, атомна маса 55,85. Чисте залізо, яке може бути отримане в даний час, містить 99,999 % Fe. Температура плавлення заліза 1539 °С. Магнітні властивості заліза сильно залежать від його чистоти і режимів термічної та технологічної обробки.

Сплави, що містять до 2,14 % вуглецю, називають сталлю; сплави містять більше 2,14 % вуглецю – чавуном. У порівнянні із сталлю, чавуни володіють кращими ливарними властивостями, зокрема, нижчими температурами плавлення, і мають меншу усадку. Це пояснюється присутністю в структурі чавунів легкоплавкої евтектики.

2.3.1. Сталь

Сталь є багатокомпонентним сплавом, що містить вуглець і ряд постійних або немінучих домішок: Mn, Si, S, O, N, H і ін., які створюють вплив на її властивості. Присутність цих домішок пояснюється трудностю видалення частини з них при виплавці (P, S), переходом їх в сталь в процесі її розкислювання (Mn, Si) або з шихти – легованого металевих лому (Cr, Ni і ін.).

2.3.2. Конструкційні сталі та сплави

Конструкційними називають сталі, які використовують для виготовлення деталей машин, конструкцій і споруд. Конструкційними сталями можуть бути вуглецеві та леговані сталі.

Конструкційна сталь повинна мати і хороші технологічні властивості: добре оброблятися тиском і різанням, бути не схильною до шліфувальних тріщин, володіти високою прожарюваністю і ма-

лою схильністю до знеуглецювання, деформацій і тріщиноутворення при гарті.

2.3.3. Вуглецеві конструкційні сталі

Вуглецеві конструкційні сталі розділяються на два класи: сталі звичайної якості та якісні сталі. Залежно, від умов і міри розкислювання розрізняють декілька видів сталей.

Спокійні сталі. Ці сталі отримують повним розкислюванням металу в печі, а потім в ковші містять мінімальну кількість закису заліза, що забезпечує «спокійне» застигання металу у виливниці, що відбувається із зменшенням об'єму.

Киплячі сталі. До цього виду відносяться сталі, що повністю не розкислюються і містять до твердіння підвищену кількість FeO . У порівнянні із спокійною і напівспокійною сталлю, вони більше схильні до старіння і холодноламкості та гірше зварюються. Але, в той же час, киплячі сталі володіють високою пластичністю і добре витягуються в холодному стані.

Напівспокійні сталі. Це сталі проміжного типу. Вони отримують усе більш широке вживання.

Сталі звичайної якості. Ці найбільш дешеві сталі отримали широке вживання. В процесі виплавки вони у порівнянні з якісними сталями, менше очищуються від шкідливих домішок і містять більше сірки і фосфору.

Сталі звичайної якості використовують для менш відповідального призначення, з них виготовляють гарячекатаний рядовий прокат: балки, прутки, куточки, швелери, а також листи, труби і поковки, що працюють при відносно невисоких напруженнях. Їх широко застосовують для будівельних та інших зварних, клепаних і болтових конструкцій.

Якісні вуглецеві сталі. Ці сталі виплавляють киснево-конверторним способом в мартенівських або електропечах. Якісні вуглецеві сталі можуть бути низьковуглецевими, середньовуглецевими та високовуглецевими.

Низьковуглецеві якісні сталі використовують і для відповідальних зварних конструкцій. З підвищенням вмісту в сталі вуглецю зварюваність погіршується. Чим більше у сталі вуглецю,

тим вища схильність до утворення при зварці гарячих і холодних тріщин.

Середньовуглецеві сталі застосовують після нормалізації, поліпшення та поверхневого гарту – для найрізноманітніших деталей у всіх галузях машинобудування. Ці сталі у нормалізованому стані, в порівнянні з низьковуглецевими, мають вищу міцність при нижчій пластичності.

Високовуглецеві сталі мають вищу міцність, зносостійкість і пружні властивості; застосовують після гарту і відпустки та поверхневого гарту для деталей, що працюють в умовах тертя за наявності високих статичних і вібраційних навантажень. З цих сталей виготовляють пружини і ресори, шпинделі, замкові шайби, прокатні заготовки.

2.3.4. Автоматні сталі

Автоматні сталі добре обробляються при великих швидкостях різання, і при цьому отримується висока якість поверхні. Ці властивості досягаються підвищенням в автоматних сталях вмісту сірки і фосфору.

Фосфор, підвищуючи твердість, міцність і поріг холодноламкості, сприяє утворенню ламкої стружки і здобуттю гладкої блискучої поверхні при різанні.

Сталі з підвищеним вмістом сірки володіють великою анізотропією механічних властивостей, схильні до крихкого руйнування і мають знижену межу витривалості. Вони не можуть бути рекомендовані для важконавантажених відповідальних деталей.

2.3.5. Конструкційні низьколеговані сталі

Низьколегованими називаються сталі, що містять не більше 0,22 % вуглецю і порівняно невелику кількість недефіцитних легуючих елементів. Ці сталі у вигляді листів, сортового фасонного прокату застосовують в будівництві та машинобудуванні для зварних конструкцій, в основному без додаткової термічної обробки.

Низьколеговані сталі не утворюють при зварці холодних і гарячих тріщин.

2.3.6. Конструкційні цементовані леговані сталі

Для цементації виробів застосовують низьковуглецеві сталі. Збільшення дійсного зерна у цементованому шарі після термічної обробки викликає зменшення контактної витривалості, межі витривалості, опору крихкому руйнуванню і збільшення деформації обробки.

2.3.7. Конструкційні покращені леговані сталі

Часто у хромонікелеву сталь окрім молібдену додають ванадій, який сприяє набуттю дрібнозернистої структури. Ці сталі володіють високою міцністю і низьким порогом холодноламкості. Молібден, присутній в сталі, підвищує її теплоємність.

Недоліками високолегованих хромо-нікель-молібдено-ванадієвих сталей є складність їх обробки різанням і велика схильність до утворення флокенів. Сталі застосовують для виготовлення найбільш відповідальних деталей турбін і компресорних машин, для яких потрібний матеріал особливої міцності в крупних перерізах.

2.3.8. Мартенситостаріючі високоміцні сталі

Мартенситостаріючі сталі є сплавами заліза з нікелем (8–20 %), а часто і з кобальтом. Для протікання процесу старіння в мартенситі сплави додатково легують Ti, Be, Al, Nb, W, Mo.

Нікель і кобальт сприяють зміцненню при старінні та одночасно підвищують опір крихкому руйнуванню.

Хром зміцнює мартенсит сталей Fe-Ni-Ti і Fe-Ni-Al при старінні підвищує опір корозії.

Мартенситостаріючі сталі застосовують в авіаційній промисловості, ракетній техніці, суднобудуванні, приладобудуванні, приладобудуванні для пружних елементів, криогенній техніці.

2.3.9. Чавуни

Сплав заліза з вуглецем (> 2,14 %) називають чавуном. Розрізняють наступні групи чавунів: сірий, високоміцний з кулеподібним графітом і ковкий.

Сірий чавун є сплавом Fe–Si–C, що містить як немінучі домішки Mn, P і S. У структурі сірих чавунів велика частина або весь вуглець знаходиться у вигляді графіту. Найбільш широке вживання отримали доєвтектоїдні чавуни, що містять 2,4–3,8 % вуглецю. Чим вищий вміст у чавуні вуглецю, тим більше утворюється графіту і тим нижчі його механічні властивості. У зв'язку з цим кількість вуглецю в чавуні не перевищує 3,8 %. В той же час для забезпечення високих ливарних властивостей вуглецю повинно бути не менше 2,4%. Кремній створює великий вплив на будову, а отже – і на властивості чавунів.

Залежно від вмісту вуглецю, зв'язаного в цементит, розрізняють декілька видів чавуну:

1. Білий чавун: весь вуглець перебуває у вигляді цементиту Fe_3C .

2. Половинчастий чавун: велика частина вуглецю (понад 0,8 %) перебуває у вигляді Fe_3C .

3. Перлітовий сірий чавун: 0,7–0,8 % вуглецю перебуває у вигляді Fe_3C , що входить до складу перліту.

4. Феритно-перлітний сірий чавун. У цьому чавуні, залежно від міри розпаду евтектоїдного цементиту, в зв'язаному стані перебуває від 0,7 до 0,1 % вуглецю.

5. Феритний сірий чавун. В цьому випадку весь чавун перебуває у вигляді графіту.

Кількість марганцю в чавуні не перевищує 1,25–1,4 %. Марганець перешкоджає процесу графітизації, тобто ускладнює виділення графіту і підвищує здібність чавуну до відбілювання.

Сірка є шкідливою домішкою, що погіршує механічні та ливарні властивості чавуну, тому її вміст обмежують до 0,1–0,12 %.

Вміст фосфору в сірому чавуні приблизно 0,2 %, але інколи допускається навіть 0,5 %. При підвищеному вмісті фосфору в структурі чавуну утворюються тверді включення фосфідної евтектики. Утворення евтектики покращує ливарні властивості чавуну, при цьому збільшуючи крихкість відливок.

Сірі чавуни за їх вживанням можна розділити на групи:

1. *Феритні та феритно-перлітні чавуни* застосовують для виготовлення мало відповідальних деталей, що зазнають невеликі навантаження у роботі.

2. *Перлітові чавуни* застосовують для відливання станин потужних верстатів і механізмів, поршнів, циліндрів, деталей, що працюють на знос в умовах великих тисків.

3. *Антифрикційні чавуни* застосовують для виготовлення підшипників ковзання, втулок і інших деталей, що працюють при терті об метал.

Білий і відбілений чавун має високою твердістю і крихкістю. Практично не піддається обробці різанням. Висока твердість поверхні спонукає хорошу опірність проти зносу, тому його використовують для виготовлення прокатних валків листових верстатів, коліс, куль для млинів тощо.

Високоміцний чавун з кулеподібним графітом. Його отримують присадкою в рідкий чавун невеликих добавок деяких лужних або лужноземельних металів. Частіше для цієї мети застосовують магній.

Чавуни з кулеподібним графітом мають вищі механічні властивості, що не поступаються властивостям литої вуглецевої сталі, зберігаючи при цьому хороші ливарні властивості та оброблюваність різанням, здатність гасити вібрації, зносостійкість тощо.

Високоміцні чавуни застосовують в автобудуванні та дизелебудуванні для колінчастих валів, кришок циліндрів і інших деталей; у важкому машинобудуванні – для багатьох деталей прокатних верстатів; у хімічній і нафтовій промисловості – для корпусів насосів, вентилів.

Ковкий чавун. Його отримують тривалим нагрівом при високих температурах відливок з білого чавуну. Ковкий чавун має понижений вміст вуглецю і кремнію. Нижчий вміст вуглецю сприяє підвищенню пластичності, оскільки при цьому зменшується кількість графіту, що виділяється при відпалі.

Ковкий чавун застосовують, головним чином, для виготовлення тонкостінних деталей на відміну від високоміцного магнієвого чавуну, який використовують для деталей великого перерізу.

2.4. Холодостійкі сталі та сплави

Явище холодноламкості, тобто крихкого руйнування, пов'язаного із дією низьких температур, вперше стало предметом широкого обговорення у зв'язку з бурхливим будівництвом залізниць у кінці XIX століття.

Після заміни пудлінгового способу виробництва на бессемерівський і мартенівський печак було зазначено, що рейки, виготовлені з литого металу, раптово руйнувалися при зниженні температури. Вже тоді була визнана актуальною проблема холодноламкості металів, необхідність вивчення її природи і вироблення заходів щодо її усунення.

Після введення в інженерну практику такого продуктивного технологічного процесу, як зварка, почастішали крупні аварії зварних залізничних мостів, морських судів, резервуарів для зберігання нафти, магістральних газопроводів. При цьому аварії частіше проходили у високих широтах у зимову пору року при спільній дії низької температури і вітру. Аналіз руйнувань показав, що майже в половині випадків руйнування починалося в дефектних місцях зварних швів. Особливої актуальності проблема холодноламкості набула у зв'язку з освоєнням арктичних і антарктичних районів.

Ефективність роботи устаткування і транспорту в зимовий час в цих районах різко падає. Аналіз роботи автогосподарств арктичної зони показав, що у зимовий час термін служби автомобілів звичайного типу, в порівнянні із зоною помірного клімату, скорочується в два рази, а аварії та поломки, пов'язані з кліматичними умовами, виводять з ладу до 25 % парку машин. Число поломок гірських екскаваторів і бульдозерів у Сибіру в зимові місяці зростає в 2,7–7 разів. При цьому особливо небезпечним є період пуску машин в роботу після зупинки.

При пониженні температури спостерігаються аварії газо- і трубопроводів, мостів, резервуарів, нафтосховищ. В період зимового відстою судів спостерігається виникнення тріщин по бортах і днищі, а також випадки повного руйнування судів. Зародки тріщин, як правило, розташовуються в місцях пониження міцності, внаслідок термічного впливу зварки і зонах концентрації напружень.

Для останніх років характерний бурхливий розвиток холодильного машинобудування, виробництва кондиціонерів і криогенної техніки.

Стимул-реакцією для розвитку криогенної техніки стало здійснення космічних і ядерних програм. Кріотехніка має величезні перспективи в різних господарських і наукових галузях. Найважливішим чинником подальшого розвитку техніки низьких температур є створення матеріалів, придатних для роботи в цих умовах.

Конструювання і випуск холодостійкої та криогенної техніки мають бути засновані на глибокому знанні поведінки матеріалів при низьких температурах, надійних методах оцінки працездатності та довговічності матеріалів, науково обґрунтованих рекомендаціях по вибору матеріалів.

Під холодостійкістю матеріалу розуміють здатність його чинити опір деформації та руйнуванню при пониженні температури.

Особливістю низькотемпературної служби є посилення вимог до матеріалу по пластичності та в'язкості. Певну складність представляє вибір необхідного рівня пластичних і в'язких властивостей. Зазвичай, мінімальна робоча температура визначається температурою в'язко-крихкого переходу, при якій в'язкість падає до неприйнятно малих значень.

Цю характеристику можна оцінювати, зокрема, задаючи необхідний рівень ударної в'язкості або долю в'язкою складової в зламі та визначаючи відповідні критичні температури, наприклад температури, відповідні $KCV = 20$ і $KCU = 30$ Дж/см² або $F_v = 50$ %.

Проте вигляд зламу в деяких випадках не дає об'єктивної оцінки критичної температури крихкості. При випробуванні аустенітних сталей злам зберігає в'язкий характер у всьому температурному діапазоні. Об'єктивна оцінка вигляду зламів високоміцних сталей типа 20ХГНР також ускладнена, оскільки злам, як правило, має однорідний матовий або бархатистий характер.

Проведення випробувань на динамічний вигин зразків із концентратором напружень дозволяє додатково врахувати вплив швидкості навантаження і отримати при цьому вищі критичні температури більшості сталей.

Використання замість зразків типа Менаже ($R = 1$ мм) зразків з гострішим надрізом типа Шарпі ($R = 0,25$ мм) або з ініційованою

втомною тріщиною дозволяє надійніше виявити критичну температуру крихкості.

Складність кількісної оцінки впливу різних конструкторсько-технологічних чинників, розмірів деталей, рівня залишкових напружень, вигляду напруженого стану і умов навантаження на надійність машин і конструкцій ускладнюють створення нормативних рекомендацій по вживанню матеріалів для роботи в конкретних умовах.

За холодостійкістю металеві матеріали, що використовуються при низьких температурах, умовно можуть бути розділені на чотири основні групи:

1. Метали і сплави, характеристики механічних властивостей яких дозволяють використовувати їх до -60°C . Вони є основними конструкційними матеріалами холодильного машинобудування. Їх використовують також для виготовлення виробів так званого північного виконання. До цієї групи відносяться якісні вуглецеві та низьколеговані сталі феритного і перлітових класів з ОЦК решітками.

2. До другої групи відносяться сплави, зберігаючи в'язкість і пластичність при охолодженні до 170 К. Це сталі з 0,2–0,3 % Zr, додатково леговані Ni, Cr, Ti, Mo. До цієї групи відносяться, наприклад, низьковуглецеві феритні сталі з 2–5 % Ni, що використовуються при температурах 210–150 К.

3. До третьої групи відносяться сплави, здатні без погіршення властивостей витримувати температури до 77 К (температура кипіння рідкого азоту). Сюди відносяться сталі типу 12X18H10T, 12X18H9T, більшість сплавів на основі Al, Ti, Cu, що не виявляють схильності до крихкого руйнування. Для ненавантажених конструкцій з метою економії Ni застосовують Cr-Mn і Cr-Ni-Mn сталі типу 10X14Г14Н4Т (ЕІ711), 03X13АГ19 (ЧС36), 07X21Г7АН5 (ЕП222).

4. До четвертої групи відносяться сплави, що використовуються для роботи при температурі нижче 77 К. До цієї групи належать матеріали, використовувані в космічній техніці, виробництві та вжитку водню, експериментальній фізиці. Для роботи при таких температурах придатні лише високолеговані корозійностійкі сталі типа 10X11Н23Т3МР (ЕП33), 03X20Н16АГ6, деякі бронзи, нікелеві, алюмінієві сплави, леговані Mg, і сплави титану.

2.4.1. Холодостійкі сталі кліматичного холоду

Сталі є основним конструкційним матеріалом для виготовлення механізмів, машин і конструкцій, що працюють при низьких температурах. Сталі для цих умов повинні забезпечувати необхідну міцність у поєднанні з високою в'язкістю і пластичністю, володіти малою чутливістю до концентраторів напружень і низькою схильністю до крихкого руйнування.

З пониженням температури міцнісні характеристики сталі зростають, а в'язкість і пластичність зменшуються. Тому при виборі сталі для роботи в цих умовах визначальними показниками є: міцність при максимальній температурі експлуатації – зазвичай кімнатній; в'язкість і пластичність – при мінімальній температурі. Механічні властивості та працездатність сталей, вживаних для холодостійких конструкцій, а також у холодильному і криогенному машинобудуванні, залежать від багатьох чинників. До них, перш за все, відноситься тип кристалічної решітки, розмір зерна і стан його кордонів, вміст легуючих елементів і домішок, форма і розміри неметалічних включень. Насичення металу воднем збільшує крихкість сталі. Зварка сприяє зростанню зерна і додатковому наводнюванню, що збільшує холодноламкість зварних з'єднань. Крім того, нагрівання при зварці може сприяти фазовим перетворенням і виділенням домішок по кордонах зерен, що також підвищує крихкість сталі.

2.4.2. Холодостійкість сталі за наявності дефектів типу тріщин

На практиці при низьких температурах можуть спостерігатися крихкі руйнування при напруженнях нижче межі текучості. Це відбувається тому, що в металі завжди є тріщини або тріщиноподібні дефекти. Вони є концентраторами напружень та ініціюють руйнування.

Для оцінки здатності виробів, ослаблених тріщинами, використовують підходи механіки руйнування, що дозволяють визначити характеристики тріщиностійкості.

Тріщиностійкість можна оцінювати при різних видах навантаження: статичному, динамічному, циклічному, тривалому статичному.

Найчастіше використовують оцінку тріщиностійкості при статичному навантаженні для стадії старту тріщини. Для оцінки умов старту тріщини нормального відриву при максимальній ніяковості пластичної деформації при вершині тріщини використовують критичний коефіцієнт інтенсивності напружень K_{Ic} або, при меншій товщині зразка, K_c – умовний коефіцієнт інтенсивності напружень. Ці характеристики часто називають в'язкістю руйнування. Вони зв'язують допустимі напруження в конструкції за наявності тріщин певної довжини, де ϵ напівдовжина тріщини, розмірністю K [$\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$].

Вплив температури на статичну тріщиностійкість ряду марок сталі, визначену на компактних зразках завтовшки 50 мм з позатенетровим розтягуванням, наведений на рис. 2.1.

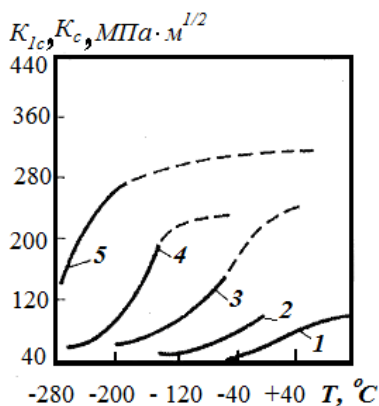


Рис. 2.1. Вплив температури на статичну тріщиностійкість сталей.
1 – 20ХГНР, 2 – 22К, 3 – 38Х2НМА, 4 – ОН6А і 5 – 12Х18Н10Г:
суцільні лінії – K_{Ic} ; пунктирні лінії – K_c

Знання характеристик в'язкості руйнування дозволяє визначити максимально допустимі напруження в конструкції за наявності тріщин певної довжини.

Матеріали середньої та низької міцності при кімнатній температурі зазвичай мають вищі значення K_c і K_{Ic} , ніж високоміцні. З

пониженням температури в'язкість руйнування різко падає (рис. 2.2).

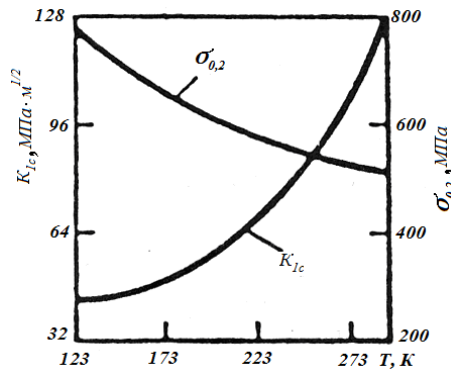


Рис. 2.2. Температурна залежність межі текучості та в'язкість руйнування деформованої високолегованої конструкційної сталі

Відомо, що лита сталь відрізняється від деформованої сильнішою вихідною пошкодженістю у вигляді мікропор, раковин і тріщин. Вона має крупніше первинне зерно і його подрібнення представляє складнішу задачу. Різноманітність литої структури також виражена більше. Термічна обробка відливів по звичайних режимах не усуває повною мірою структурні особливості литого металу.

Хоча ливарні сталі суттєво розрізняються за структурою, була зроблена спроба побудувати єдину залежність (рис. 2.3) їх граничної тріщиностійкості від межі текучості при різних видах руйнування: в'язких (1), квазікрихких (2) і крихких (3).

Для побудови залежності литі сталі різних марок з різною міцністю ($\sigma_{0.2} = 270\text{--}1000$ МПа) випробовували на статичну тріщиностійкість за стандартною методикою на машині «Інстрон-1255». Випробуванням на позацентрове розтягування піддавали компактні зразки завтовшки 25 мм. За результатами випробувань при температурах від 20 до -70 °С розраховували межу тріщиностійкості K_{Ic} , а при виконанні умов коректності – K_{Ic} .

Діаграму граничної тріщиностійкості умовно можна розділити на три ділянки: 1) $\sigma_{0.2} < 500$ МПа; 2) $\sigma_{0.2} = 500\text{--}800$ МПа;

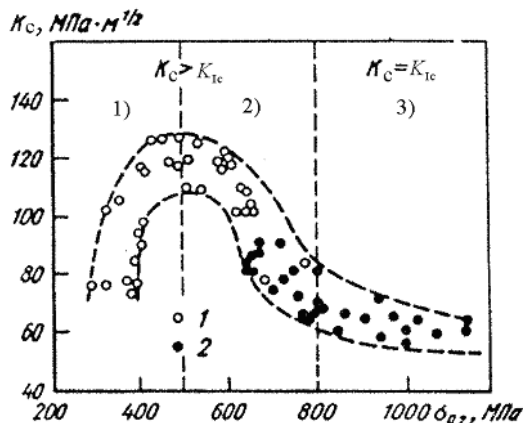


Рис. 2.3. Залежність межі тріщиностійкості K_c , від межі текучості $\sigma_{0,2}$ ливарних сталей: 1 – K_c ; 2 – $K_c = K_{lc}$

3) $\sigma_{0,2} > 800$ МПа. На першій ділянці з підвищенням міцності ливарної сталі тріщиностійкість зростає. До цієї групи сталей відносяться, в основному, низьковуглецеві економнолеговані сталі із структурою, що складається із суміші фериту та перліту, і що мають в'язкий характер руйнування. Основним шляхом підвищення тріщиностійкості цих сталей є підвищення міцності. На другій ділянці діаграми тріщиностійкість з підвищенням міцності знижується, що пов'язано з переходом від в'язкого руйнування до крихкого. До цієї групи, в основному, відносяться середньолеговані більш леговані сталі із структурою, що складається із суміші сорбіту і бейніту або сорбіту після гарту і високого відпуску. На третій ділянці тріщиностійкість сталей різко знижується, що пов'язано з помітним зниженням пластичності та визначається критичними значеннями коефіцієнта інтенсивності напружень, який має тенденцію до стабілізації. До третьої групи відносяться зносостійкі сталі із крихким руйнуванням після гарту і низької відпустки, такі, що мають структуру відпущеного мартенситу.

Основним шляхом підвищення тріщиностійкості сталей другої та третьої груп є підвищення пластичності при збереженні заданого рівня міцності. Далі буде показано, що основними методами підвищення пластичності цих сталей є: оптимізація їх хімічного

складу, зниження вмісту шкідливих домішок, вдосконалення процесу кінцевого розкислювання, модифікування металу за допомогою комплексних лігатур з ЦЗМ і РЗМ, вибір раціонального режиму термічної обробки, подрібнення зерна.

Таким чином, оптимальними, з точки зору максимальної тріщиностійкості та холодостійкості, є ливарні сталі, які мають межу текучості 300–800 МПа, оскільки вони володіють раціональним поєднанням характеристик міцності та пластичності. Сталі з межею текучості < 300 МПа не можуть бути використані як холодостійкі через низькі характеристики міцності. Сталі з межею текучості > 800 МПа мають низьку холодостійкість унаслідок зниженої пластичності. Ці сталі в умовах низьких температур можуть бути, використані, в основному, як зносостійкі.

2.4.3. Схема в'язко-крихкого переходу

Вплив температури на характер руйнування добре ілюструється схемою в'язко-крихкого переходу, запропонованою А.Ф. Іоффе і розвиненою Н.Н. Давіденковим (рис. 2.4). Згідно з цією схемою характер руйнування визначається співвідношенням значень опору зрушенню (межі текучості σ_T) і опору відриву $\sigma_{\text{відр}}$ (опору мікросколу).

Температура перетину цих залежностей є критичною температурою крихкості, що відповідає зміні механізму руйнування з в'язкого на крихкий.

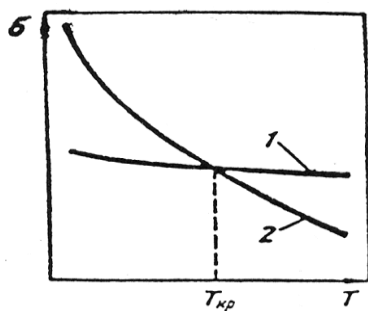


Рис. 2.4. Схема в'язко-крихкого переходу за Іоффе-Давіденковим:
1 – руйнівне напруження або опір відриву; 2 – напруження течії або опору зрушенню; $T_{кр}$ – критична температура крихкості

2.4.4. Вплив різних чинників на холодноламкість металів

Чинники, що впливають на холодноламкість металів, можна розділити на 4 основних групи.

1. Зовнішні чинники: температура, умови і швидкість навантаження.

2. Внутрішні металургійні чинники: тип кристалічної решітки, хімічний склад, структура і розмір зерна, забрудненість металу неметалічними включеннями, метод виплавки.

3. Конструктивні чинники: масштабний ефект, концентратори напружень.

4. Технологічні чинники: стан поверхні, залишкові напруження, обумовлені технологією виготовлення.

Зовнішні чинники.

Окрім температури, на опір сталі руйнуванню впливає характер додаткового навантаження. Як правило, підвищення швидкості навантаження сприяє зниженню опору руйнуванню. При цьому знижуються значення тріщиностійкості та підвищуються температури в'язко-крихкого переходу. Відомо, що аварії судів на морі відбувалися при спільній дії низьких температур і сильного хвилювання – штормової погоди.

Внутрішні металургійні чинники.

Вплив структури. Схильність до крихкого руйнування при низьких температурах залежить від кристалічної структури металу.

Метали з кристалічною решіткою об'ємноцентрованого куба (сталі на основі α -заліза, вольфрам, хром, молібден та ін.), а також деякі метали з гексагональними щільноупакованими ґратами (цинк, кадмій, магній) відносяться до холодноламких металів. Титан, хоча і має ґрати ГП, але зберігає пластичність і при низьких температурах. Метали з ґратами гранецентрованого куба (аустенітні сталі, мідь, алюміній, нікель) не схильні до холодноламкості.

Вплив легуючих елементів на механічні властивості сталей з ОЦК-решіткою. Механічні властивості і руйнування сталей залежать від структури, яка, в першу чергу, визначається хімічним складом, розміром дійсного зерна і станом його кордонів, виглядом і характером неметалічних включень.

Вплив легуючих елементів на властивості сталі обумовлений їх дією на подрібнення зерна, зміцненням фериту за рахунок утворення твердих розчинів впровадження і заміщення, зміцненням за рахунок виділення часток другої фази різної міри дисперсності та зміною прожарюваності.

Вуглець, як і азот, що є ефективним зміцнювачем, утворює із залізом тверді розчини впровадження. Проте його розчинність у фериті невелика, що призводить до зниження зміцнюючого ефекту. В той же час висока міцність мартенситу гарту супроводжується зниженням в'язкості та необхідністю проведення відпустки. При відпустці утворюються карбіди, мартенсит збіднюється вуглецем, і знижується дія твердорозчинного механізму зміцнення. Досить великі частинки цементитного типу, що утворюються, у феритній матриці твердіші та крихкіші, ніж матриця. Тому при навантаженні на поверхні розділу створюється об'ємно-напружений стан, який може наводити до утворення мікротріщин.

Вуглець підвищує поріг холодноламкості сталей і зменшує ударну в'язкість при температурах вище за критичну температуру (рис. 2.5). Збільшення в сталі вмісту вуглецю, що відпалюється і нормалізований, на 0,1 % підвищує поріг холодноламкості на 20 °С.

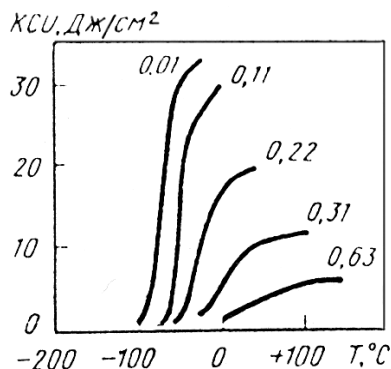


Рис. 2.5. Вплив вмісту вуглецю % (цифри на кривих) на холодноламкість сталі

На рис. 2.6 наведена залежність критичної температури крихкості, що відповідає рівню $K_{CT} = 20$ Дж/см² від вмісту вуглецю в

нормалізованій сталі. Із збільшенням вмісту вуглецю критична температура безперервно зростає, але це зростання сповільнюється в інтервалі концентрацій від 0,13 до 0,23 %. Вплив вмісту вуглецю на хладостійкість сталі тісно пов'язаний з появою у структурі, разом з феритом (Ф), крихкішого перліту (П).

Таким чином, для отримання холодостійких сталей необхідно знижувати концентрацію вуглецю. При цьому одночасно покращується зварюваність сталі. Присутність деякої кількості перліту в структурі необхідна для забезпечення достатнього рівня міцності сталі. У конструкціях, що працюють в умовах низьких температур, доцільне використання малоперлітових сталей, що містять 0,10–0,25 % С.

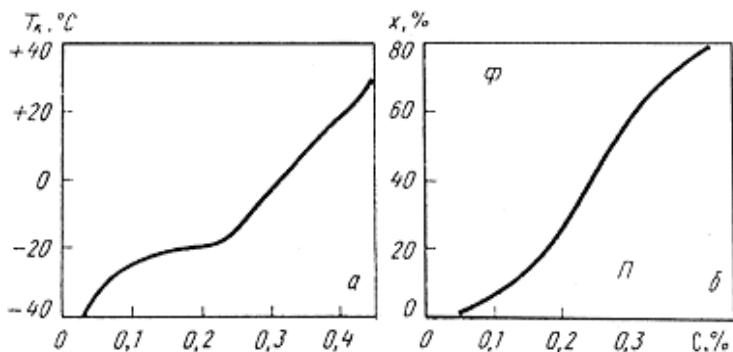


Рис. 2.6. Залежність критичної температури крихкості, відповідною $K_{СТ} = 20 \text{ Дж/см}^2$ (а) від кількості структурних складових (б) від вмісту вуглецю в сталі

Легуючі елементи створюють вплив на властивості фериту, положення критичних точок в сталі, кінетику перетворення і розмір зерна.

Одночасне підвищення твердості, міцності та ударної в'язкості забезпечує нікель у всьому діапазоні концентрацій і марганець у кількості до 2,0 %. Хром мало впливає на твердість фериту, але при вмісті до 1,5 % збільшує його в'язкість. Збільшення вмісту кремнію більше 0,8 % призводить до різкого зниження ударної в'язкості. Кремній і марганець у всьому дослідженому діапазоні концентрацій значно підвищують твердість фериту. Введення до

складу сталі марганцю до 2 % і кремнію до 0,8 % наводить до помітного зміцнення феритній матриці, майже не погіршуючи її пластичності та в'язкості.

Вплив мікролегування і розмірів зерен на холодостійкість. Великий вплив на характер руйнування надає розмір зерна сталі. При подрібненні зерна зростає межа текучості і одночасно знижується температура переходу в крихкий стан. Збільшення середніх розмірів зерен малоперлітової низьколегованої сталі від 15 до 50 мкм за рахунок зміни режиму аустенітизації та швидкості охолодження призводить до підвищення критичної температури на 60 °С і зниження ударної в'язкості на 40–50 Дж/см².

Згідно схемі в'язко-крихкого переходу, розмір зерна впливає як на межу текучості, так і на опір відриву (рис. 2.7). У дрібнозернистого металу межа текучості менше опору відриву. Крихке руйнування матиме місце, якщо розмір зерен більше $d_{кр}$.

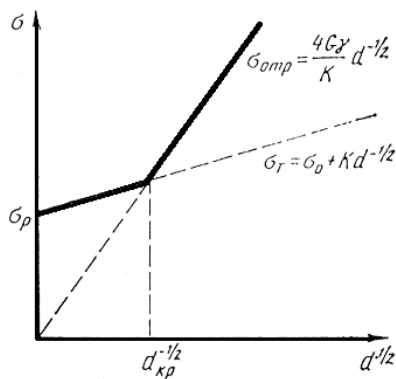


Рис. 2.7. Вплив діаметра зерна на межу текучості σ_T і руйнівне напруження $\sigma_{тр}$ зразків з м'якої сталі, випробуваних на розтягнення за 77 К

Для одночасного підвищення міцності та холодостійкості сталі широко застосовують мікролегування сильними карбонітридоутворюючими елементами. З цією метою використовують метали IV і V груп: ванадій, ніобій, титан і цирконій. Карбонітриди обумовлюють дисперсійне зміцнення, подрібнення зерна аустеніту і дійсного зерна сталі. Найбільш ефективна дія карбонітридів на властивості сталі досягається при такому вмісті легуючих елементів і темпера-

турі аустенізації, за яких у розчин переходить зміцнююча фаза в кількості, достатній для подальшого дисперсійного зміцнення, а нерозчиненою залишається така її кількість, яка необхідна для створення ефективних бар'єрів, гальмуючих зростання зерен при нагріві.

Досвід експлуатації мікрولةгованих сталей показав, що оптимальною є концентрація ванадію до 0,12 %, ніобію – до 0,06 %, титану – до 0,04 %. За більшої концентрації малорозчинні домішки дифундують до кордонів зерен, що є областями з меншою щільністю, збагачують їх і окрихчують.

Кінетика розчинення при нагріві та послідовність виділення карбонітридів ванадію і ніобію в аустеніті відбувається при вищій температурі, ніж з'єднання ванадію. Повне розчинення карбонітридів ванадію закінчується при 800–900 °С, а карбонітридів ніобію при температурах близько 1100 °С. Цим пояснюється переважне мікрولةгування ванадієм виливаних холодостійких сталей, що піддаються нагріву при термообробці до 900–950 °С, тоді як для сталей, що містять ніобій, необхідний нагрів до 1100 °С, яке досягається при обробці тиском. Дослідження впливу мікрولةгування ванадієм на властивості проводили на виливаних сталях 20Л і 20ФЛ після нормалізації при 900 °С з витримкою в печі 2 год. (таблиця. 2.1).

Таблиця 2.1

Склад і механічні властивості сталей 20Л і 20ФЛ

Марка сталі	Вміст елементу %					$\sigma_{0,2}$, МПа	G_y , МПа	K , МПа·м ^{1/2}
	C	Mn	Si	P	S			
20Л	0,21	0,53	0,36	0,032	0,036	270	485	48
20ФЛ*	0,20	0,58	0,40	0,022	0,040	318	552	50

Для максимального прояву ефекту дисперсійного твердіння при мікрولةгуванні ванадієм карбонітриди ванадію повинні повністю розчинитися в аустеніті при нагріві. Але при цьому усуваються «бар'єри», гальмівні зростання зерна. Для збереження «бар'єрів» при мікрولةгуванні доцільне використання комбінацій елементів. Так, при спільному використанні ванадію і алюмінію ванадій забезпечує зернограничне зміцнення за механізмом дисперсійного твердіння. Алюміній, нітрид якого розчиняється в аустеніті при вищих

температурах, сприяє подрібненню аустенітного зерна і перешкоджає його зростанню при нагріві. Додаткове введення титану дає позитивний ефект за рахунок зсуву початку утворення нітриду алюмінію в більш низькотемпературну область і за рахунок запобігання виділенню плівкового нітриду алюмінію. Ефект контрольованого плющення різко зростає при спільному мікролегуванні ванадієм і ніобієм. Малоперлітові сталі типа 07Г2БФ після контрольованого плющення забезпечують межу текучості більше 420 МПа при задовільній пластичності, в'язкості та холодостійкості.

Використання таких технологічних прийомів, як пониження температури кінця плющення сприяє подрібненню зерна і, отже, підвищенню холодостійкості. При низькій температурі кінця плющення в процесі рекристалізації формується дрібніше аустенітне зерно. Наслідком цього є дрібніше феритне зерно при перетворенні в процесі охолодження. Плющенням при зниженій температурі можна отримати аркуш з високою в'язкістю у стані плющення. Дрібнозерниста структура після плющення також є сприятливою умовою для термічної обробки і покращує в'язкість сталі в нормалізованому стані.

2.4.5. Вплив шкідливих домішок і газів. Модифікування

Різка негативна дія на холодостійкість надає шкідливі домішки: фосфор і сірка. Розчиняючись у фериті, фосфор помітно спотворює кристалічну решітку твердого розчину і підвищує температуру переходу в твердий стан. Окрихчуючий вплив фосфору посилюється при збагаченні ним міжзеренних кордонів завдяки розвитку ліквідаційних процесів. Збагачення фосфором кордонів аустенітних зерен може також бути наслідком перерозподілу домішок внаслідок неодночасного протікання процесів перетворення нерівноважних структур. Оборотна відпускна крихкість сприяє не лише абсолютному зменшенню рівня ударної в'язкості, а й істотному підвищенню порогу холодноламкості. Легування молібденом знижує як схильність сталі до відпускної крихкості, так і поріг холодноламкості. Підвищення вмісту фосфору на 0,01 % у литій сталі 35Л збільшує критичну температуру крихкості на 20 °С.

На відміну від фосфору, сірка практично нерозчинна у фериті та присутня в сталі у вигляді сульфідів. Сірчисті включення можуть мати вигляд відособлених сульфідів і у вигляді стрічок розташовуються по кордонах зерен. Останній вигляд включень особливо шкідливий з точки зору холодостійкої сталі, оскільки призводить до ослаблення кордонів зерен і утруднює пластичну деформацію. Введення марганцю у рідку сталь призводить до утворення сульфиду марганцю замість сульфиду заліза, що декілька зменшує шкідливий вплив сірки. Проте сульфіди марганцю пластичні при температурах гарячої деформації не покращують ударну в'язкість у напрямі, перпендикулярному напрямку плющення. Збільшення вмісту сірки в литій сталі 25Л від 0,02 до 0,05 % більше, ніж в два рази, знижує ударну в'язкість при -40°C .

Дія шкідливих домішок, особливо сірки, може бути істотно ослаблена модифікуванням за рахунок введення у рідку сталь кальцію та рідкоземельних металів (РЗМ). Модифікування кальцієм сприяє зниженню концентрації сірки, формуванню дрібніших неметалічних включень, що важко деформуються, мають сприятливішу глобулярну форму. Ударна в'язкість зростає в 1,5–2 рази, різко зменшується швидкість поширення втомної тріщини, збільшуються характеристики в'язкості руйнування.

Введення кальцію істотно впливає на тип і розподіл неметалічних включень, сприяючи утворенню дрібніших рівноосних глобулярних комплексних включень. Додаткове введення барію в кальційвмісну сталь сприяє ще більшому подрібненню неметалічних включень та їх рівномірному розподілу в матриці.

РЗМ, що вводяться в рідку сталь, не входять до складу твердого розчину, не збагачують кордонів зерен, а повністю знаходяться в неметалічних включеннях глобулярної форми. При введенні невеликих добавок РЗМ (до 0,15 %) вони вступають у взаємодію лише із сіркою і киснем. Із збільшенням добавок РЗМ до 0,4 % зростає вірогідність скріплення ними фосфору, миш'яку, сурми та ін. в неметалічних включеннях, що зменшує небезпеку окрихчування сталі при пониженні температури. При цьому досягається істотніше зниження порогу холодноламкості та, крім того, зменшується схильність сталі до оберненої відпускнуї крихкості.

Ефективним технологічним прийомом, що дозволяє істотно підвищити холодостійкість литих сталей, є обробка їх комплексними

лігатурами, що містять рідкоземельні та лужноземельні метали (ЛЗМ). Проте десульфуюча і модифікуюча здатність подібних лігатур значною мірою визначається мірою розкиснення сталі. Це пояснюється тим, що РЗМ і ЛЗМ володіють високою спорідненістю як до кисню, так і до сірки, і в разі низького вмісту алюмінію в сталі, в основному, витрачаються на розкислювання. Із збільшенням концентрації алюмінію вміст незв'язаного кисню в сталі зменшується і, отже, вірогідність взаємодії РЗМ і ЛЗМ із сіркою зростає. Так, для сталі 12ХГФЛ, обробленою лігатурою ЛЗМ, міра десульфурзації (9 %) опинилася при вмісті алюмінію 0,015 %, при збільшенні концентрації алюмінію до 0,055 % міра десульфурзації зросла до 46 % (рис. 2.8).

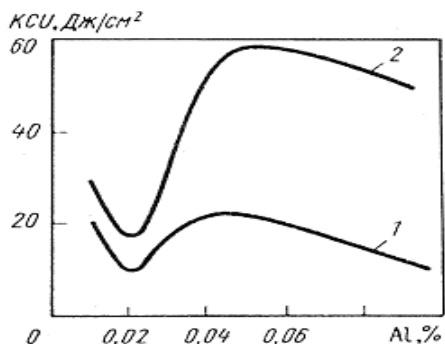


Рис. 2.8. Вплив алюмінію і ЛЗМ на ударну в'язкість сталі 12ХГФЛ:
1 – без обробки ЛЗМ, 2 – з обробкою ЛЗМ

При концентрації залишкового алюмінію в сталі менше 0,03 % спостерігається падіння ударної в'язкості, пов'язане із присутністю плівок сульфідних евтектик, розташованих по кордонах зерен (другий тип включень за класифікацією Сімса і Даля). У цьому випадку обробка сталі комплексним сплавом малоефективна у зв'язку з тим, що основна частина його витрачається на розкислювання, а забрудненість його плівковими сульфідами практично не змінюється.

Підвищення ударної в'язкості сталі, обробленою ЛЗМ, спостерігається при відносно високих (більше 0,03 %) концентраціях алюмінію. Металографічні дослідження показали, що кальцій в цьому випадку бере активну участь у формуванні оксисульфідних глобулярних включень. Це підтверджено мікрорентгеноспектраль-

ним аналізом, проведеним як на шліфах, так і на зламах зразків після ударних випробувань. При цьому розподіл включень в об'ємі металу набуває більш рівномірного характеру, а загальний індекс забрудненості сталі знижується на 25–30 %. Крім того, істотно зменшуються розміри включень (характерний розмір включень без обробки лігатурою складає 3,75–8,75 мкм, а в сталі, обробленою лігатурою – 1,25–6,25 мкм).

Внаслідок того, що сульфіди кальцію і сульфіди марганцю утворюють ряд твердих розчинів з високою температурою плавлення, відбувається виділення комплексних сульфідів на ранішній стадії кристалізації сталі. Комплексні сульфідні включення, CAS, добре асимілюються вапняно-глиноземними розплавами – продуктами розкислювання. Тому в сталі, що розкислюється алюмінієм і ЦЗМ, оксидна фаза, що виділяється, опиняється у сульфідній оболонці. У цьому випадку оксидні сегрегації Al_2O_3 гострокутної форми перетворюються на глобулярні, рівномірно розподілені в об'ємі металу, частки, що істотно зменшує їх негативний вплив як концентраторів напружень.

З газів, розчинених у сталі, особливо несприятливу дію на хлостійкість надає водень. Водень у сталі може перебувати або в твердому розчині впровадження у вигляді атомів або іонів, або в молекулярній формі. У останньому випадку він розташовується в порах, інколи званих колекторами водню, причому тиск водню в колекторах може досягати значних величин. При підвищених температурах і тиску водень може взаємодіяти з вуглецем з утворенням метану CH_4 . Реакція утворення метану протікає, переважно, по кордонах зерен, що ослабляє зв'язок між ними. Внутрішнього тиску водню в порах недостатньо для утворення тріщин. Руйнування розвивається при міграції водню у осередок деформації перед зростаючою тріщиною. Рухливість водню і його здатність легко переміщатися разом із дислокаціями призводить до скупчення водню в місцях концентрації напружень, на кордоні включення – матриця, що сприяє крихкому руйнуванню сталі, особливо при низьких температурах.

Ефективне очищення сталі від шкідливих домішок і газів досягається при використанні установок позапічного рафінування і вакуумування (УВРВ). У них наводиться високоактивний шлак, застосовується вакуумне розкислювання вуглецем і дегазація. У таблиці. 2.2 наведені деякі показники виплавки товстолистової високоміцної се-

редньолегованої сталі марки 35Х2Н4МДФА за двома варіантами. Перший варіант передбачав обробку напівпродукту на УВРВ із застосуванням РЗМ для розкислювання і десульфурації, вакуумування, розкислювання кремнієм на 0,15–0,18 % і остаточне розкислювання алюмінієм із розрахунку 0,3 кг/т з введенням РЗМ в кількості також 0,3 кг/т. Другий варіант передбачав звичайну мартенівську виплавку з розкислюванням, аналогічним першому варіанту.

На рис. 2.9 наведені температурні залежності ударної в'язкості, долі в'язкої складової у зламі при випробуванні на статичний вигин зразків із надрізом і статичною тріщиностійкістю, визначеною на компактних зразках.

Таблиця 2.2

Середні показники виплавки високоміцної сталі

Технологія	[O],%	[S],%	Вміст неметалевих вкраплень % за об'ємом	
			оксиди	сульфіди
Використання УВРВ і РЗМ	0,0021	0,004	0,015	0,010
Звичайні розкислювачі	0,005– 0,009	0,01–0,02	0,052	0,045

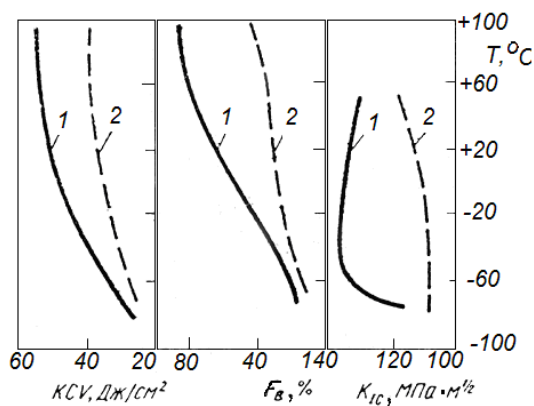


Рис. 2.9. Температурні залежності ударної в'язкості (а), частки в'язкої складової в зламі (б) і тріщиностійкості (в) високоміцної сталі, виплавленої у двох (1, 2) варіантах

Обробка на УВРВ дозволяє істотно зменшити вміст шкідливих домішок, газів і неметалічних включень, що сприятливо впливає на рівень механічних властивостей при низьких температурах.

2.4.6. Термоциклування

Ефективним методом подрібнення зерна є термічна обробка і термоциклування. Термоциклічна обробка (ТЦО) супроводжується багаторазовими фазовими перетвореннями при циклічних нагрівах і охолодженнях із оптимальними швидкостями. Нагріви і охолодження проводять в області неповного перетворення у міжкритичному інтервалі температур. Окрім подрібнення зерна, ТЦО забезпечує термонаклеп і концентрацію шкідливих домішок в ізольованих ділянках рельєфного фериту, що також сприяє підвищенню властивостей сталі. Дослідження впливу режимів термічної обробки на механічні властивості проводили на сталях 20Л і 20ФЛ. При використанні термоциклування були отримані вищі характеристики механічних властивостей, а в'язкість руйнування зросла в 1,5 рази.

Це пояснюється характером отримуваної структури і подрібненням зерна.

Так, при заміні нормалізації на ТЦО відбувається зміна структури від ферито-перлітної до дрібнодисперсної впорядкованої суміші перлітоподібного сорбіту і фериту (рис. 2.10). При цьому також відбувається істотне подрібнення дійсного аустенітного зерна (з 5–6 до 10–11 балів). У нормалізованій структурі досить добре видно контури грануляційної сітки, які майже повністю зникають після термоциклування (рис. 2.10, а, б).

Характер поверхні руйнування при цьому також змінюється. На рис. 2.10, в, г наведено мікрорельєф зламу зразків, випробуваних на ударний вигин за температури мінус -60°C . У першому випадку злам утворений фасетками скола, а в другому – фасетками квазіскола з активнішим виявленням тріщини, супроводжуваним додатковим поглинанням енергії.

Цей спосіб може бути також використаний в інших сплавах, що мають перетворення, близьке за своїми характеристиками до перетворення у сталі.

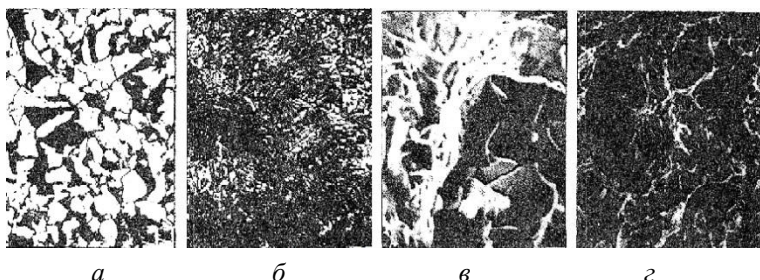


Рис. 2.10. Мікроструктура сталі 20Л після нормалізації (а) і термоцикування (б), а також мікрорельєф зламу ударних зразків за температурою $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ після нормалізації (в) і термоцикування (з): а) $750\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$; в), з) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Після термоцикування сталі у порівнянні із сталями, які пройшли звичайну термічну обробку, мають значно вищі міцнісні властивості при одночасному зниженні порогу холодноламкості в області нижчих температур. Термоцикування дає таке зміцнення, при якому підвищення міцнісних властивостей досягається без зниження пластичності та ударної в'язкості.

ТЦО завдяки здобуттю наддрібного зерна сприяє підвищенню сталей штампуватись і навіть переходу матеріалу в стан надпластичності.

ТЦО покращує в'язкість зони термічного впливу при електрошлаковій зварці великогабаритних плит із сталі 10ГН2МФА атомних енергетичних установок. Практичне поєднання ТЦО з електрошлаковою зваркою досить просте. Воно здійснюється синхронно з проходженням водоохолоджуваного формуючого повзуна індуктора, який живиться від стабілізованого джерела живлення підвищеної частоти. Після електрошлакової зварки ударна в'язкість КСУ металу зони термічного впливу при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ склала 26 Дж/см^2 , а після 5 циклів ТЦО вона зросла до 158 Дж/см^2 .

Трикратне повторення циклів фазових перетворень товстолистової корпусної вуглецевої сталі 22К ($0,19\text{--}0,28\text{ }\%$ С; $0,75\text{--}1,00\text{ }\%$ Мп) дозволило отримати дрібнозернисту структуру із глобулярним цементитом, що забезпечило, у порівнянні із звичайною термообробкою, зниження на $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ критичної температури в'язко-крихкого

переходу, підвищення в'язкості руйнування на 30–40 % при температурах до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для металу, підданого ТЦО, межа витривалості на базі 5000 циклів складала 490 МПа у порівнянні з 430 МПа для покращеного стану.

Використання ТЦО сплавів алюмінію, титану і нікелю також дозволило підвищити характеристики в'язкості руйнування, тривалості та втомної міцності. Крім того, ТЦО сплавів на основі Al–Mg–Si може з успіхом замінити тривалу операцію штучного старіння, одночасно підвищивши загальну пластичність в 1,5–1,7 разу.

Конструктивні чинники

Масштабний ефект. Механічну міцність сталі та її працездатність, зазвичай, визначають в лабораторних умовах на зразках малих розмірів, у порівнянні з дійсними виробами. Ці дані використовують для оцінки придатності сталі та для розрахунку конструкцій.

Проте, насправді існують розбіжності механічних властивостей конкретних виробів і зразка навіть при дотриманні подібності геометричних розмірів і умов випробування з умовами експлуатації. Ці явища називають масштабним ефектом або масштабним чинником.

Збільшення розмірів деталі сприяє ніяковості пластичної течії, яка зростає у міру видалення від її вільної поверхні. У центральній частині крупних виробів може розвиватися об'ємний напружений стан, близький до рівномірного тривісного розтягування. Руйнування таких виробів, принаймні, в центральній частині, носить крихкий характер.

Слід також мати на увазі, що поява дефектів в матеріалі підкоряється імовірнісним законам, унаслідок чого міцність має статистичну природу. Чим більший розмір зразка, тим більша небезпека присутності в ньому небезпечних дефектів, розвитку ліквіації, пористості, відмінності в розмірах зерен, меншій мірі опрацювання структури при куванні, прокатці або термічній обробці. Так, наприклад, через слабку прожарюваність у великих перерізах критична температура крихкості може підвищуватися на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ і більше. Все це збільшує схильність до крихких руйнувань.

Типова крива залежності коефіцієнта інтенсивності напружень від розмірів зразків наведена на рис. 2.11. З рисунку видно, що для геометрично подібних зразків із збільшенням розмірів відбувається асимптотичний перехід від великих значень K_c до мен-

ших. Із збільшенням товщини зразка температурна залежність K_c зміщується в ділянку вищих температур. Крім того, із збільшенням розміру деталі d відбувається зменшення долі поверхневої енергії у загальному балансі енергій, оскільки нагромаджувана пружна енергія зростає пропорційно d^3 , а поверхнева енергія пропорційно $-d^2$. Тому масштабний чинник виявляється не лише у посилюванні напруженого стану і дії на структуру, але і в збільшенні здатності системи до накопичення надлишкової енергії пружної деформації.

Концентратори напружень. Вплив конструктивних концентраторів напружень (надрізи, виточки, переходи, шийки тощо) створюють істотний вплив на міцність, характер руйнування і надійність виробів.

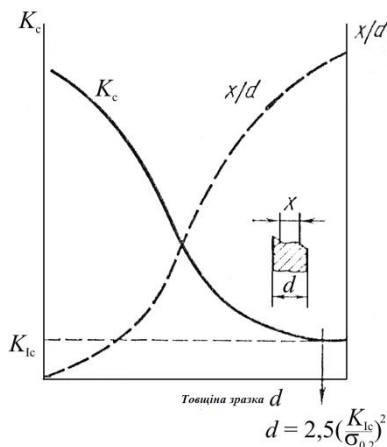


Рис. 2.11. Залежність в'язкості руйнування від товщини зразка

Аналіз причин крихких руйнувань показує, що тріщини зазвичай починаються від надрізів, напружень, що є концентраторами. Надрізом є будь-яке порушення безперервності металу. До надрізів відносяться дефекти зварних з'єднань (пористість, непроварення, порожнечі по перерізу шва), поверхневі подряпини, неметалічні вclusions, газові раковини. У місці надрізу пластична деформація обмежена, що наводить до збільшення опору пластичній деформації, тобто до зростання σ_T . Чим гостріший і глибший надріз, тим більше обмежена пластична деформація, тим вище σ_T .

Під впливом надрізів метал руйнується крихко при вищій температурі (таблиця. 2.3). Чутливість до концентрації напружень є важливою характеристикою надійності матеріалу, за якою міцніший метал частіше поступається менш міцному.

Таблиця 2.3

Вплив гостроти надрізу на температуру переходу сталі у крихкий стан

Тип зразка	Температура переходу, °С		
	15ХСНД	15ХСНД	Ст3сп
Стандартний надріз $R = 1$ мм	-80	-60	-20
Гострий надріз $R = 0,25$ мм	-20	-10	10

Чим гостріший надріз, тим вище концентрація напружень, тим більше небезпека крихкого руйнування.

Відомий випадок руйнування сферичного резервуару діаметром 11,735 м з товщиною стінок 15,8 мм, стислого водню, що служив для його зберігання. Аварія сталася при температурі -18°C . Тріщини йшли по зварних швах. Біля місця приварювання лазу до сфери спостерігалися ряд невеликих тріщин, що виникли в процесі виготовлення, які і послужили, на думку автора, осередками руйнування. У зв'язку з цим автор вказував, що небезпека руйнування при низьких температурах особливо сильно зростає при одночасному поєднанні концентрації напружень, дефектів зварки або дефектів матеріалу і великих залишкових напружень.

При крихких руйнуваннях осередки тріщин зазвичай виникають в місцях концентрації напружень. Особливо небезпечна дія конструктивних концентраторів напружень у поєднанні з місцевими напруженнями, викликаними зосередженим додаванням навантаження або залишковими напруженнями.

Спільна дія залишкових напружень і концентраторів привела до аварії вантажного судна СІМ, яке будувалося в Стурдзоні (США): зруйнувався стиковий шов обшивки, руйнування поширилося в обох напрямках на довжину близько 3 м. Початковою точкою руйнування був перетин шва обшивки із стиковим швом у настилі подвійного дна, звареного декілька раніше. В результаті недотримання послідовності зварювальних операцій виникли об'ємні залишкові напруження, які і зумовили перехід з'єднання у

крихкий стан. Різке зниження температури з 2 °С до –18 °С призвело до аварії (зварювання виконували 1 січня, аварія відбулася 4 січня).

Технологічні чинники.

Чистота поверхні. Макро- і мікронерівності, що залишаються на поверхні після грубого обточування, викликають місцеве збільшення напружень і наклепання поверхні, тому поріг холодноламкості в таких зразків зсунутий у бік позитивних температур у порівнянні із шліфованими або полірованими зразками.

Те, що труєть поверхневий шар після механічної обробки зменшує вплив концентраторів напружень на перехід у крихкий стан сталі при низьких температурах і зрушує поріг холодноламкості у бік низьких температур.

Поверхневі покриття також зсувають критичну температуру переходу в крихкий стан у бік низьких температур.

Дефекти зварного з'єднання. У зварному шві можливе утворення пористості, непроварів і тріщин, які можуть служити концентраторами напружень і сприяти крихкому руйнуванню.

Ознаки крихкого і в'язкого руйнування.

Характерними ознаками в'язкого і крихкого руйнування є енергоємність, тобто величина роботи руйнування, вигляд тріщини і поверхні зламу (рис. 2.12), швидкість поширення тріщини (таблиця 2.4).

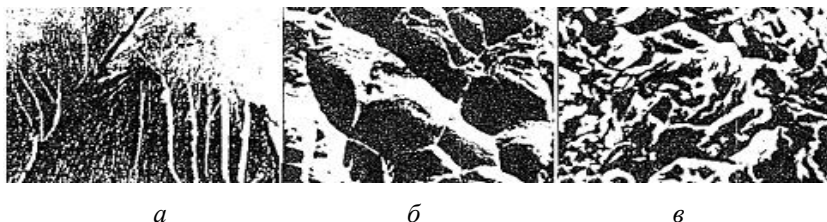


Рис. 2.12. Мікроструктури зламів: *а* – крихкий струменистий злам;
б – в'язкий вічковий злам CuNi_{20} ;
в – квазікрихкий злам литої сталі при 77 К

Основні ознаки крихкого і в'язкого руйнування

В'язке руйнування	Крихке руйнування
Високий рівень роботи, що витрачається на руйнування. Необхідне безперервне зовнішнє підведення енергії для подолання пластичної деформації і зміцнення, що утворюється.	Мала витрата енергії, що підводиться. Руйнування, що почалося, є мимовільним процесом, здійснюваним за рахунок нагромадженої в системі пружної енергії.
Утворюється «тупа» тріщина з великим кутом розкриття. Міцність міжзерених кордонів менше міцності самих зерен. Тому при підвищених температурах руйнування зазвичай має міжкристалічний характер.	Крихка тріщина – «гостра», має малий кут розкриття. Міжзернові кордони за низьких температур зазвичай міцніші за самі зерна, тому руйнування має транскристалічний характер
Злам має матовий волокнистий характер без металевго блиску. Електронно-мікроскопічне дослідження виявляє «чашкову» будову зламу.	Завдяки розколотим зернам злам має металевий блиск, а у разі електронно-мікроскопічного дослідження – характерну «струменисту» будову, річкові узор
Низька швидкість поширення в'язкої тріщини визначається швидкістю додавання навантаження.	Висока швидкість поширення крихкої тріщини, що становить близько 0,4 від швидкості звуку (до 10^3 м/с)

При руйнуванні за крихким механізмом витрачається значно менша робота на процес самого руйнування, чим при в'язкому. Крихке руйнування, що почалося, є мимовільним процесом. Воно відбувається за рахунок вивільнення накопиченої у системі пружної енергії, і тому для поширення тріщини не потрібне підведення енергії ззовні. При крихкому руйнуванні витрата енергії на утворення нових поверхонь в результаті розкриття тріщини менше, ніж накопичена пружна енергія, що звільняється при цьому. При в'язкому руйнуванні витрачається значно більша робота. Для розвитку в'язкого руйнування необхідне безперервне зовнішнє підведення енергії, яка витрачається на пластичну деформацію металу попереду зростаючої тріщини і подолання де-

формації, що виникає при цьому зміцненні. При цьому робота, що витрачається на пластичну деформацію, значно перевищує роботу власне руйнування.

При крихкому руйнуванні магістральна тріщина має малий кут розкриття (гостра тріщина), пластична деформація поблизу поверхні руйнування майже повністю відсутня. При в'язкому руйнуванні тріщина має великий кут розкриття (тупа тріщина), поверхня руйнування характеризується значною мірою пластичної деформації.

При низьких температурах міжзеренні кордони, зазвичай, міцніші за самі зерна, і тому у більшості металів при низьких температурах руйнування має транскристалічний характер і проходить по зернах, а не по кордонах між ними. При підвищених температурах міжзеренні кордони зазвичай слабкіші за зерна. Тому руйнування при підвищених температурах має, як правило, міжкристалічний характер.

Мікрозлам при крихкому руйнуванні має блискучу гладку поверхню. Плоскі грані розколених кристалічних зерен додають металевому блиску крихкому зламу. Електронно-мікроскопічне дослідження виявляє «річкові узор» або «струмкову» будову зламу (рис. 2.12, а), що є наслідком взаємодії рухомої тріщини з дефектами кристала, а також наявність переважних кристалографічних орієнтувань фасеток сколу. Злам при в'язкому руйнуванні (рис. 2.12, б) має матовий волокнистий характер без металевого блиску. Електронно-мікроскопічне дослідження виявляє характерну «чашкову» будову зламу.

Для крихкого руйнування характерна висока швидкість поширення тріщини, що досягає приблизно 0,4 швидкостей поширення звуку в металі. Звідси швидкість поширення крихкої тріщини для сталі повинна складати близько 2×10^3 м/с. Швидкість поширення в'язкої тріщини значно нижче і визначається швидкістю наростання напруження.

За допомогою розглянутих ознак можна визначити характер руйнування деталі або конструкції (в'язкий або крихкий механізм). Необхідність кваліфікації характеру руйнування у кожному окремому випадку обумовлена тим, що заходи боротьби із в'язким і крихким руйнуванням принципово різні. У разі в'язкого руйнування необхідно підвищувати міцність матеріалу. При крихкому руйнуванні треба, навпаки, збільшувати в'язкість і пластичність, при необхідності навіть знижувати міцність. Найбільш небезпечним є крихке руйнування.

Холодостійкі низьколеговані сталі, вживані в країнах СНД

Для підвищення дію на холодостійкості та зварюваності будівельних сталей застосовують малоперлітові сталі з низьким вмістом вуглецю з мікролегуванням сильними карбідоутворюючими елементами. Крім того, використовують сталі, леговані малими добавками азоту у поєднанні з різними сильними нітридоутворюючими елементами. В якості таких елементів найчастіше застосовують ванадій, алюміній, ніобій і титан. Виділення азоту із твердого розчину у вигляді нітриду зменшує його окрихчуючу дію. Це дозволяє збільшити міцність сталі та, сприяючи подрібненню зерна, не погіршує її дію на холодостійкості.

До сталей цієї групи відносяться сталі марок 09Г2, 09Г2С, 09Г2СД, 16Г2АФ, 14Г2АФ, 14Г2САФ і ін. Із-за дефіцитності нікелю його вживання в сталях цього типу обмежене. Сталі типу 14Г2АФ, 16Г2АФ та їх варіанти 14Г2САФ, 16Г2САФ широко використовуються у нормалізованому стані для виготовлення газопровідних труб діаметром 1020–1420 мм. Їх міцність $\sigma_b = 560\text{--}600$ МПа, а ударна в'язкість при -60°C у разі зниження вмісту сірки до 0,01%, складає ~ 60 Дж/см².

Хром дещо підвищує міцність сталі та при вмісті до 1 % збільшує її в'язкість. Збільшення концентрації хрому більше 1,5 % призводить до підвищення порогу холодноламкості.

Міцність сталі може бути підвищена при легуванні міддю за рахунок зміцнення твердого розчину, додаткового подрібнення зерна, а при вищих концентраціях (до 0,8 %) – за рахунок дисперсійного зміцнення. Одночасно може бути знижена критична температура крихкості. Проте – сталі з міддю доки не набули широкого поширення внаслідок небезпеки виникнення червоноламкості.

Зі всіх легуючих елементів найбільшою мірою нікель знижує холодноламкість сталі. Нікель і залізо повністю розчинні одне в одному, мають близьку кристалічну будову ґрат. Нікель не є карбідоутворюючим елементом, він міститься у твердому розчині у фериті або аустеніті. Нікель зміцнює ферит і одночасно збільшує його в'язкість, збільшує прожарюваність сталі, подрібнює зерно, а також знижує концентрацію домішок на дислокаціях і зменшує блокування дислокацій домішковими атомами впровадження.

Контрольні запитання до підрозділів 2.1.–2.4.

1. Як розрізняють алюміній особливої чистоти, високої чистоти і технічної чистоти?
2. Поділити всі сплави алюмінію на три групи.
3. Навіщо в дюралюмін додають при легуванні марганець, мідь, залізо і кремній?
4. Як знизити старіння, пластичність і покращити механічні властивості дюралюмінію?
5. Назвати позитивні та негативні властивості сплаву авіаль.
6. Яка максимальна міцність алюмінієвих сплавів?
7. Навіщо алюмінієві сплави додатково легують залізом, марганцем, нікелем і титаном?
8. Як затримати рекристалізацію та уповільнити дифузійні процеси в алюмінієвих сплавах?
9. Чому алюмінієві сплави, що деформуються, не зміцнюються термічною обробкою?
10. Що дає додавання до сплавів модифікуючих присадок Ti, Zr і Be ?
11. Які треба додавати модифікуючі присадки для поліпшення механічних властивостей, зменшення окиснюваності розплаву і як вести плавку без захисних флюсів?
12. Які слід додавати присадки в алюмінієві сплави для виготовлення підшипників?
13. З якою метою створюють з алюмінієм гетерогенні структури додаванням до нього Sn, Cu, Ni, Si?
14. Який компонент слід додати до алюмінієвого сплаву для підвищення антифрикційних властивостей?
15. Мідь добре чинить опір корозії у звичайних атмосферних умовах, у прісній та морській воді, а в яких середовищах вона нестійка?
16. Який метал має низьку стійкість у сірчистих газах і аміаку?
17. Назвати дві основні групи мідних сплавів.
18. Чому в латуні на основі міді основним легувальним елементом є цинк?
19. Чому свинець полегшує оброблюваність латуні різанням і покращує її антифрикційні властивості?
20. Чому опір корозії латуні підвищують Al, Zn, Si, Mn і Ni?

21. Як запобігати розтріскуванню напівфабрикатів і виробів з латуні?
22. Як отримати латунь вищої стійкості в морській воді – морську латунь?
23. Чому олов'яні бронзи мають великий інтервал температур кристалізації та схильні до ліквації (утворення розсіяної пористості), а у разі прискороного охолодження у них різко виражена дендритна будова?
24. Як покращити ливарні властивості бронзи, її твердість, міцність, пружні й антифрикційні властивості?
25. Чому нікель підвищує механічні властивості, корозійну стійкість і щільність відливів бронзи?
26. Чому залізо подрібнює зерно бронзи, але погіршує технологічні властивості й опірність корозії?
27. Чому легування свинцем знижує механічні властивості бронзи, але полегшує оброблення різанням і антифрикційні властивості?
28. Чим відрізняються алюмінієві бронзи від крем'янистих?
29. Чому свинцеві бронзи із домішками олова і нікелю мають високі механічні властивості, які використовують для виготовлення втулок і вкладишів підшипників без сталевих основ?
30. Чим відрізняється конструкційна сталь від сплавів на основі заліза?
31. Які домішки слід додати до сплаву на основі заліза, щоб мати високі технологічні властивості, тобто добре оброблятися тиском і різанням, бути не схильним до шліфувальних тріщин, мати високу прожарюваність і низьку схильність до знеуглецювання, деформацій і тріщиноутворення у процесі гартування?
32. Назвати розбіжності між спокійною, киплячою і напівспокійною сталями.
33. Назвати розбіжності між конструкційною низьколегованою і конструкційною цементованою легованою сталями.
34. Показати розбіжності між властивостями хромистої, хромованадієвої, хромонікелевої, хромовольфрамкової, хромомарганцевої і хромо-марганцево-нікельової сталей. Навести приклади їх використання.
35. Що дає легування сталі бором?

36. Назвати розбіжності між властивостями хромо-марганцевої, хромо-кремнієво-марганцевої (хромансил), хромо-нікель-молібденової та хромо-нікель-молібдено-ванадієвої сталей. Навести приклади їх використання.
37. Як зміцнити мартенситостаріючі сталі й одночасно підвищити опір крихкому руйнуванню та корозії?
38. Чому мартенситостаріючі сталі застосовують в авіаційній промисловості, у ракетній техніці, у суднобудуванні, у приладобудуванні, в приладобудуванні для пружних елементів, у криогенній техніці?
39. Як розрізняють білий, половинчастий, перлітовий сірий, феритно-перлітний сірий і феритний сірий чавуни?
40. Назвати розбіжності між феритним, феритно-перлітним, перлітовими, антифрикційними, білим, вибіленим, високоміцним з кулястим графітом, високоміцним і ковким чавунами. Навести приклади використання.
41. Чому після заміни пудлінгового способу виробництва на бесемерівський і мартенівський була виявлена холодноламкість металів?
42. Чому у процесі випробування аустенітних сталей злам зберігає в'язкий характер у всьому температурному діапазоні?
43. За якими параметрами поділяють на чотири групи холодостійкі металеві матеріали?
44. Чому тріщиностійкість оцінюють відповідно до різних видів навантаження, зокрема, статичного, динамічного, циклічного, тривалого статичного?
45. Пояснити поняття та умови в'язко-крихкого переходу.
46. Пояснити кінетику і послідовність виділення карбонітридів ванадію і ніобію в аустеніті, що відбувається при вищій температурі, ніж з'єднання ванадію.
47. Дія шкідливих домішок та їх ослаблення модифікуванням сталі кальцієм і рідкоземельними металами.
48. Пояснити дію термоцикування для подрібнення зерна металів.
49. Назвати основні ознаки крихкого і в'язкого руйнування.

2.5. Жароміцні матеріали

2.5.1. Жароміцність

Жароміцність – здатність конструкційних матеріалів (головним чином, металевих, а також керамічних, полімерних та ін.) витримувати механічні навантаження без істотних деформацій, не руйнуючись при підвищених температурах. Жароміцність визначається комплексом властивостей, що включають опір повзучості (див. «Повзучість», підрозділ 3.7), тривалому руйнуванню і жаростійкість. Жароміцність характеризують межею тривалої міцності (найбільше механічне напруження, яке витримує матеріал, не руйнуючись при заданій температурі, тривалості випробовування і робочій атмосфері), межею повзучості (напруження, яка викликає задану швидкість деформації за деякий прийнятий час при даній температурі), а інколи до руйнування при заданих напруженнях, температурі та робочій атмосфері. Жароміцність (heat resistance – термостійкість) має комплекс властивостей конструкційних матеріалів (металевих, керамічних, полімерних тощо), що забезпечує, працездатність деталей при підвищених температурах без істотної пластичної деформації та руйнування в заданий час.

Найбільш важливий метод випробування жароміцності – визначення характеристик повзучості, тривалість міцності та релаксації напружень. Для багатьох випадків у забезпеченні працездатності виробів дуже важливий також опір термічний та високотемпературний втомі. Крім того, на характеристики жароміцності великий вплив може мати зовнішнє середовище, що викликається корозією або ерозією.

Жаростійкість (окалиностійкість) (resistance to scaling) – здатність матеріалу протистояти хімічному руйнуванню поверхні під дією повітря або іншого окислювального середовища при високих температурах.

Жаростійкість металу (сплаву) в окислювальному газовому середовищі визначається властивостями металу шару оксидів, що утворюється на поверхні, – окалини, яка ускладнює дифузію газу углиб металу і газової корозії, що тим самим перешкоджає її розвитку. Кількісні характеристики жаростійкості, збільшення маси випробувального зразка в результаті поглинання металом кисню або

спад маси після видалення окалини з поверхні зразка, віднесена до одиниці поверхні і до часу випробування. Жаростійкість разом з жароміцністю – основний критерій придатності матеріалу для використання при високих температурах.

2.5.2. Жароміцні сплави

Жароміцні сплави – металеві матеріали, що володіють високим опором пластичній деформації та руйнуванню при дії високих температур і окислювальних середовищ. Початок систематичних досліджень жароміцних сплавів припадає на кінець 1930-х років – період нового етапу в розвитку авіації, пов'язаного із появою реактивної авіації та газотурбінних двигунів (ГТД).

Схема турбореактивного двигуна наведена на рис. 2.13. Деталі останніх рівнів компресора високого тиску і деталі турбіни виготовляються з жароміцних сплавів на нікелевій основі.

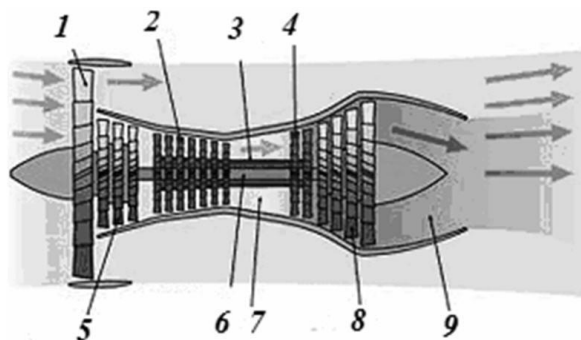


Рис. 2.13. Схема турбореактивного двигуна: 1 – вентилятор, 2 – компресор високого тиску, 3 – канал високого тиску, 4 – турбіна високого тиску, 5 – компресор низького тиску, 6 – канал низького тиску, 7 – камера згоряння, 8 – турбіна низького тиску, 9 – сопло

Жароміцні сплави можуть бути на алюмінієвій, титановій, залізній, мідній, кобальтовій і нікелевій основах. Найбільш широке вживання в авіаційних двигунах отримали нікелеві жароміцні сплави, з яких виготовляють робочі та соплові лопатки, диски ротора турбіни, деталі камери згоряння тощо. Залежно від технології виго-

товлення, нікелеві жароміцні сплави можуть бути ливарними, такими, що деформуються, а також порошковими. Найбільш жароміцними є ливарні складнолеговані сплави на нікелевій основі, здатні працювати до температур 1050–1100 °С протягом сотень і тисяч годин при високих статичних і динамічних навантаженнях.

Перші жароміцні сталі для газотурбінних двигунів були розроблені в Німеччині фірмою Kupp в 1936–1938 роках. Високолегована аустенітна сталь Тінідур створювалася як матеріал робочих лопаток турбіни на температури 600–700 °С. Тінідур – аустенітна сталь з дисперсійним твердінням (Ni_3Ti) і карбідним зміцненням. У 1943–44 роках річне виробництво Тінідур складало 1850 тонн. Інститутом DVL і фірмою Heraeus Vakuumschmelze були розроблені аустенітні сталі (сплави по англійській термінології) DVL42 і DVL52 на вищі робочі температури 750–800 °С. Склад сталей подано в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

**Хімічний склад (у %%) німецьких аустенітних сталей
для газотурбінних двигунів [21, 22]**

Найменування	C	Mn	Si	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	Інші елементи
Тінідур	до 0,14	0,6–1,0	0,6–1,0	29,0–31,0	–	14,5–15,5	–	–	1,8–2,2	0,2	основа Fe
DVL42	до 0,1	0,6–1,0	0,4–0,8	30,0–35,0	22–25	12–17	4–6	4–6	1,5–2,0	–	основа Fe
DVL52	до 0,1	0,6–1,0	0,4–0,8	30,0–35,0	22–25	12–17	4–6	4–6	–	–	Та 4–5
Хромадур	0,9–0,12	17,5–18,5	0,55–0,7	–	–	11,0–14,0	0,7–0,8	–	–	–	V 0,6–0,7 N ₂ 0,18–0,23

У Германії 1940-х років серед розробників авіаційних ГТД існувало прагнення підвищити температуру газу перед турбіною до 900 °С. З цією метою інститут DVL спільно із рядом фірм експериментував з аустенітними складнолегованими сплавами. У ході війни була визнана неможливість подібного рішення унаслідок гострого дефіциту в Німеччині легуючих елементів. У результаті дослідження прийняли два напрями:

1. Створення порожнистих охолоджуваних повітрям лопаток (робочих і соплових) при відповідному зниженні легування використовуваних матеріалів.

2. Дослідження можливостей керамічних матеріалів.

Обидва напрями робіт були піонерськими, по кожному з них були отримані значні результати. Перші серії реактивного двигуна Jumo-004 випускалися з 1942 року з монолітними робочими і сопловими лопатками з матеріалу Тінідур. Пізніше замінені порожнистими охолоджуваними лопатками з того ж матеріалу, що дозволило підвищити температуру газу перед турбіною до 850 °С (серія Jumo-004E). З 1944 року на двигуні Jumo-004 застосовувалися охолоджувані робочі лопатки з менш дефіцитної сталі Cromadur.

До 1942 року у Великобританії створений жароміцний сплав німонік-80 – перший у серії високожароміцних дисперсійно-твердіючих сплавів на хромовій для нікелю основі. Творець сплаву – сер Уільям Гріффітс Griffiths W.T. Основа сплаву німонік-80 – ніхром (80 % Ni – 20 % Cr), відомий з початку XX століття своєю високою жаростійкістю і високим електричним опором. Ключовими легуючими елементами сплаву німонік-80 були титан (2,5 %) і алюміній (1,2 %), створюючи зміцнюючу фазу. Кількість, що зміцнює гамма-штрих фази в сплаві, складала 25–35 про. Німонік-80 використовувався у деформованому стані для виготовлення робочих лопаток турбіни одного з перших газотурбінних двигунів Ролс-Ройс «Нін», стендові випробування якого почалися в жовтні 1944 р. Лопатки турбіни із сплаву німонік-80 володіли високою тривалою міцністю при температурах 750–850 °С. У СРСР аналогами сплаву німонік-80 були нікелеві жароміцні сплави EI437, EI437A (ХН77ТЮ) і EI437В (ХН77ТЮР), терміновим порядком створені до 1948 року співробітниками ВІАМ, ЦНДІЧермет і заводу «Електросталь» за участю Ф.Ф. Хімушина.

Основу жароміцних сплавів, як правило, складають елементи VIII групи таблиці Менделєєва. До 40-х років XX століття основу жароміцних сплавів складали залізо або нікель. Додавалася значна кількість хрому для збільшення корозійної стійкості. Додавки алюмінію, титану або ніобію збільшували опір повзучості. В деяких випадках утворювалися крихкі фази, такі, наприклад, як карбіди $M_{23}C_6$. У кінці 40-х років припинилося, в основному, використання заліза як основи жароміцних сплавів, перевагу почали віддавати сплавам на основі нікелю і кобальту. Це дозволило отримати міцнішу і стабільнішу гранецентровану матрицю.

В кінці 1940-х років була виявлена можливість додаткового зміцнення жароміцних сплавів шляхом легування молібденом. Пізніше для цієї ж мети почали застосовувати добавки таких елементів, як вольфрам, ніобій, тантал, реній і гафній. (Див. карбід танталу-гафнію).

2.5.3. Сплави на основі нікелю

У 1950-х роках компаніями Pratt & Whitney і General Electric були розроблені сплави Уаспалой (Waspaloy) і М-252, леговані молібденом і призначені для лопаток авіаційних двигунів (рис. 2.14).



Рис. 2.14. Турбінна лопатка, виготовлена з ливарного нікелевого суперсплаву, була в експлуатації

Потім були розроблені такі сплави, як Hastelloy alloy X, Rene 41, Інконель, у тому числі Inco 718, Incoloy 901 та ін.

2.5.4. Легування

Жароміцні сплави на основі нікелю, як правило, володіють складним хімічним складом. Він включає 12–13 компонентів, ретельно збалансованих для здобуття необхідних властивостей. Вміст таких

домішок, як кремній (Si), фосфор (P), сірка (S), кисень (O) і азот (N) також контролюється. Вміст таких елементів, як селен (Se), телур (Te), свинець (Pb) і вісмут (Bi) має бути достатньо малим, що забезпечується способом виплавляння. Ці сплави, зазвичай, містять 10–12 % хрому (Cr), до 8 % алюмінію (Al) і титану (Ti), 5–10 % кобальту (Co), а також невеликі кількості бору (B), цирконію (Zr) і вуглецю (C). Інколи додаються молібден (Mo), вольфрам (W), ніобій (Nb), тантал (Ta) і гафній (Hf).

Легуючі елементи в цих сплавах можна згрупувати наступним чином:

1. Елементи, створюючі з Ni аустенітну матрицю з границецентрированою кристалічною решіткою, – Co, Fe, Cr, Mo і W.

2. Елементи, що створюють зміцнюючу фазу (Ni₃X), – Al, Ti, Nb, Ta, Hf. При цьому Ti, Nb і Ta входять до складу фази і зміцнюють її.

3. Елементи, створюючи сегрегації по кордонах зерен, – B, C, Zr.

До карбідоутворювальних елементів відносяться Cr, Mo, W, Nb, Ta і Ti. Al і Cr, які утворюють оксидні плівки, що захищають вироби від корозії.

Таблиця 2.6.

**Типовий хімічний склад (у %) жароміцних сплавів,
що деформуються, на нікелевій основі [23]**

Найменування	Ni	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Nb	C	B	Zr	Інші елементи
Inconel X-750	73,0	18,0	–	–	0,8	2,5	0,9	0,04	–	–	64 Fe
Udimet 500	53,6	18,0	18,5	4,0	2,9	2,9	–	0,08	0,006	0,05	
Udimet 700	53,4	15,0	18,5	5,2	4,3	3,5	–	0,08	0,03	–	

Продовження Таблиці 2.6

Waspaloy	58,3	19,5	13,5	4,3	1,3	3,0	–	0,08	0,006	0,06	
Astroloy	55,1	15,0	17,0	5,2	4,0	3,5	–	0,06	0,03	–	
Rene-41	55,3	19,0	11,0	10,0	1,5	3,1	–	0,09	0,005	–	
Nimonic 80A	74,7	19,5	1,1	–	1,3	2,5	–	0,06	–	–	
Nimonic 90	57,4	19,5	18,0	–	1,4	2,4	–	0,07	–	–	
Nimonic 105	53,3	14,5	20,0	5,0	1,2	4,5	–	0,2	–	–	
Nimonic 115	57,3	15,0	15,0	3,5	5,0	4,0	–	0,15	–	–	

Таблиця 2.7.

**Типовий хімічний склад (у %) ливарних жароміцних сплавів
на нікелевій основі [24]**

Сплав	Ni	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Nb	C	B	Zr	Інші елементи
B-1900	64,0	8,0	10,0	6,0	6,0	1,0	–	0,1	0,015	0,1	4,0 Ta
MAP-M200	60,0	9,0	10,0	–	5,0	2,0	1,0	0,13	0,015	0,05	12,0 W
Inconel 738	61,0	16,0	8,5	1,7	3,4	3,4	0,9	0,12	0,01	0,1	1,7Ta; 3,6W
Rene 77	58,0	14,6	15,0	4,2	4,3	3,3	–	0,07	0,016	0,04	
Rene 80	60,0	14,0	9,5	4,0	3,0	5,0	–	0,17	0,015	0,03	4,0 W

2.5.5. Фазовий склад

До основних фаз жароміцних сплавів відносяться:

Гамма-фаза (γ) є матрицею з ГЦК кристалічною решіткою. У твердому розчині цієї фази міститься велика кількість Co, Cr, Mo, W

Гамма-штрих фаза (γ') утворює частки преципітату, що має також ГЦК кристалічну решітку. У цю фазу входять такі елементи, як Al і Ti. Об'ємна доля цієї фази, когерентної аустенітної матриці досить велика

Карбіди. Вміст вуглецю у сплавах відносно невеликий (0,05–0,2 %). Він з'єднується з карбідоутворюючими елементами – Ti, Ta, Nb.

Зерногранична γ' -фаза. Ця фаза утворюється у вигляді плівки по кордонах зерен в процесі термічної обробки.

Борид виділяється по кордонах зерен у вигляді рідких часток.

Топологічно щільно упаковані фази мають пластинчасту морфологію. Приклад такої фази – фаза Лавеса. Ці фази наводять до окрихчування матеріалу і є небажаними.

2.5.6. Термічна обробка

Нікелеві жароміцні сплави, що деформуються, містять в матриці дисперсні виділення карбідів типу MC. Відпал гомогенізації дає можливість підготувати матрицю до здобуття рівномірного розподілу часток зміцнюючої фази в процесі подальшого старіння. Наприклад, для сплаву Inco 718 відпал гомогенізації продовжиться протягом 1 години при 768 °C, а старіння проводиться в два етапи: 8 годин при 718 °C і 8 годин при 621 °C. Після відпалу гомогенізації витримують швидкість охолодження, аби перешкоджати виділенню небажаних фаз. Охолодження між етапами старіння проводиться плавно протягом 2 годин.

2.5.7. Жароміцність сплавів

Одним із чинників, що визначають жароміцність, є високий опір повзучості. Жароміцність сплавів оцінюється межами тривалої міцності або повзучості при високих температурах, і пов'язана, в першу чергу, з їх структурою та складом. За структурою жароміцні сплави γ' мають бути багатофазними з міцними кордонами зерен і фаз [24].

У нікелевих жароміцних сплавах сказане забезпечується багатокомпонентним легуванням. При цьому жароміцність сплавів тим вища, чим більша об'ємна доля зміцнюючих фаз і чим вища їх термічна стабільність, тобто стійкість проти розчинення і коагуляції при підвищенні температури.

2.5.8. Тривала міцність

Нікелеві жароміцні сплави використовуються при температурах 760–980 °C. Литі жароміцні сплави мають високу тривалу

міцність при вищих температурах. Наприклад, сплав MAR-M246 має тривалу міцність 124 МПа після 1000 годин витримки при 982 °С.

Жароміцні сплави на нікелево-залізній основі використовуються при температурах 650–815 °С. Їх тривала міцність набагато нижча.

Таблиця 2.8.

**Тривала міцність жароміцних сплавів
при різних температурах [25]**

Сплав	650 °С, 100 годин	650 °С, 1000 годин	815 °С, 100 годин	815 °С, 1000 годин	982 °С, 100 годин	982 °С, 1000 годин
Inconel X-750	552	469	179	110	24	
Udimet 700		703	400	296	117	55
Astroloy		772	407	290	103	55
IN-100			503	379	172	103
MAR- M246			565	448	186	124

2.5.9. Сплави на основі кобальту

Ще на початку XX століття компанією Хейнс (англ. Haynes) були отримані патенти на сплави системи Co–Cr і Co–Cr–W. Ці сплави, іменовані «стелітами» використовувалися спочатку для виробництва ріжучого інструменту і зносостійких деталей. У 1930-х роках був розроблений ливарний Co–Cr–Mo сплав для зубного протезування Vitallium. Аналогічний за складом сплав HS-21 почав використовуватися десятиліття опісля в турбонагрівачах і газових турбінах. Тоді ж почали використовувати сплав системи Co–Ni–Cr для направляючих лопаток газотурбінних двигунів. У 1943 р. був розроблений ливарний сплав Co–Ni–Cr–W (X-40) також вживаний при виготовленні лопаток. У 1950–1970 роках були розроблені нові нікелеві жароміцні сплави, виготовлені шляхом вакуумної виплавки і зміцнювані за рахунок виділення фази γ. Це призвело до зменшення використання сплавів на основі кобальту.

Особливості жароміцних сплавів на кобальтовій основі

Температура плавлення у сплавів на кобальтовій основі – вища. З цієї причини підвищені характеристики тривалої міцності. Ці жароміцні сплави можуть працювати при вищих температурах, у порівнянні зі сплавами на основі нікелю та заліза. Високий вміст хрому підвищує опір гарячій корозії.

Сплави характеризуються підвищеним опором термічній втомі та мають хорошу зварюваність.

2.5.10. Монокристалічні жароміцні сплави

У 1970–1980 роках почалося вживання литих жароміцних сплавів, отриманих методами направленої кристалізації (табл. 2.9. [25]) та монокристалічних сплавів на нікелевій основі (табл. 2.10. [8]). Вживання цих матеріалів (на нікелевій основі) дозволило збільшити міцність і термічну довговічність лопаток газових турбін.

Таблиця 2.9.

**Хімічний склад (у%) жароміцних сплавів,
отриманих методами направленої кристалізації**

Сплав	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Ti	Al	Hf	B	Zr	C
MAR-M200+Hf	9,0	10,0	12,0	–	–	1,0	2,0	5,0	2,0	0,015	0,08	0,14
MAR-M246+Hf	9,0	10,0	10,0	2,5	1,5	–	1,5	5,5	1,5	0,015	0,05	0,15
MAR-M247	8,4	10,0	10,0	0,6	3,0	–	1,0	5,5	1,4	0,015	0,05	0,15
RENE 80H	14,0	9,5	4,0	4,0	–	–	8,8	3,0	0,75	0,015	0,02	0,08

Таблиця 2.10.

Хімічний склад (у %) монокристалічних жароміцних сплавів

Сплав	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Ti	Al	Hf
Pratt&Whitney №1	10,0	5,0	4,0	–	12,0	–	1,5	5,0	–
Pratt&Whitney №2 (3%Re)	5,0	10,0	6,0	2,0	8,7	–	–	5,6	0,1
CMSX-2	8,0	5,0	8,0	0,6	6,0	–	1,0	5,5	–
SRR99	8,5	5,0	9,5	–	2,8	–	2,2	5,5	–

2.5.11. Захисні покриття. Дифузійні покриття, цементация, газові та плазмові покриття

Оскільки турбінні лопатки, виготовлені з ливарних жароміцних сплавів, працюють при високих температурах і в агресивному середовищі, виникає необхідність в їх захисті від гарячої корозії. З цією метою використовують дифузійні покриття двох типів, т. з. pack cementation і покриття, що наносяться у газовій фазі. В процесі покриття відбувається збагачення поверхневого шару алюмінієм і утворення алюмініду нікелю як матриці покриття.

Процес пакетної цементації

Процес відбувається при нижчій температурі (близько 750 °С). Деталі розміщуються в коробки із сумішшю порошків: активний матеріал, що містить алюміній, і створюючий покриття активатор (хлорид або фторид) і термічний баласт, наприклад, окисел алюмінію. При високій температурі утворюється газоподібний хлорид (або фторид) алюмінію, який переноситься на поверхню виробу. Потім відбувається розпад хлориду алюмінію і дифузія алюмінію углиб об'єму. Утворюється т. з. «зелене покриття», дуже крихке і тонке. Після цього проводиться дифузійний відпал (декілька годин при температурах близько 1080 °С). При цьому утворюється остаточне покриття.

Покриття в газовій фазі

Процес йде при вищій температурі (близько 1080 °С). Активний матеріал, що містить алюміній, не перебуває у безпосередньому контакті з виробом. Немає необхідності і в термічному баласті. Процес відрізняється дифузією зовні. Також потрібний дифузійний відпал.

Плазмові покриття

Сучаснішою технологією захисту лопаток є плазмове напылення термобар'єрних покриттів. Як правило, термобар'єрне покриття складається з декількох шарів – підшар, шар MeCrAlY, шар кераміки (часто застосовують оксид цирконію, стабілізований ітрієм). Для різних двигунів атестовано вакуумне або атмосферне пла-

змове напilenня, проте всі сучасні розробки виконуються на атмосферній плазмі, як дешевшій в експлуатації.

Жароміцні матеріали

З розвитком техніки до матеріалів пред'являють усе більш зростаючі вимоги відносно їх міцності та жароміцності, жаростійкості, корозійної стійкості, інших властивостей. Задоволення цих вимог визначає саму можливість створення виробничих процесів, апаратів, машин і пристроїв з високими робочими параметрами і перш за все – температурою. Збереження необхідних властивостей при підвищених температурах, часто поблизу температури плавлення металу-основи, і є характерною відмітною рисою матеріалів, званих високотемпературними. Ракетна техніка і космонавтика, ядерна енергетика і хімічне машинобудування, авіа- і автомобілебудування, як і десятки інших галузей техніки, не можуть розвиватися на базі матеріалів, що лише існують в даний час, серед яких перше місце доки міцно утримують метали та їх сплави. Проте добре відпрацьовані прийоми здобуття нових металевих матеріалів методами класичної металургії вже не наводять до помітних успіхів в області розробки високотемпературних матеріалів.

Прогрес в створенні матеріалів з дуже високими службовими властивостями (наприклад, працездатністю виробів при температурах вище 5000 °C) пов'язаний із порошковими високотемпературними матеріалами, серед яких прийнято виділяти тугоплавкі метали, тверді тугоплавкі з'єднання, керамікометалічні (керметы), зміцнені дисперсними включеннями а також армовані волокнами матеріали.

2.6. Титанові сплави

Титанові сплави, – сплави на основі титану. Легкість, висока міцність в інтервалі температур від криогенних (–250 °C) до помірно високих (300–600 °C) і відмінна корозійна стійкість забезпечують титановим сплавам хороші перспективи вживання як конструкційних матеріалів у багатьох областях, зокрема в авіації та ін. галузях транспортного машинобудування.

Титанові сплави отримують шляхом легування титану наступними елементами (числа в дужках – максимальна для промислових сплавів концентрація легуючої добавки в % по масі): Al (8), V (16), Mo (30), Mn (8), Sn (13), Zr (10), Cr (10), Cu (3), Fe (5), W (5), Ni (32), Si (0,5); рідше застосовується легування Nb (2) і Ta (5). Як мікродобавки застосовуються Pd (0,2) для підвищення корозійної стійкості і В (0,01) для подрібнення зерна. Легуючі добавки мають різну розчинність в α - і β -Ті і змінюють температуру a/b -перетворення. Алюміній, а також кисень і азот, що переважно розчиняються в α -Ті, підвищують цю температуру у міру збільшення їх концентрації, що веде до розширення області існування a -модифікації; такі елементи називаються a -стабілізаторами. Sn і Zr добре розчиняються в обох алотропічних модифікаціях титану і дуже мало впливають на температуру a/b -перетворення; вони відносяться до так званих нейтральних зміцнювачів. Всі останні добавки до промислових титанових сплавів переважно розчиняються в β -Ті, є b -стабілізаторами і знижують температуру поліморфного перетворення титану. Їх розчинність в a - і b -модифікаціях титану міняється з температурою, що дозволяє зміцнювати сплави, які містять ці елементи, шляхом гарту і старіння.

У зв'язку із наявністю поліморфізму титану і його здатністю утворювати тверді розчини і хімічні сполуки з багатьма елементами діаграми стану, титанові сплави відрізняються великою різноманітністю. Проте в промислових титанових сплавах концентрація легуючих елементів, як правило, не виходить за межі твердих розчинів на основі α -Ті і β -Ті і металідні фази зазвичай не спостерігаються.

У нелегованому титані, а також у сплавах титану з a -стабілізаторами і нейтральними зміцнювачами не можна зафіксувати високотемпературну b -модифікацію шляхом гарту зважаючи на наявність мартенситного перетворення, в результаті якого утворюється вторинна α -фаза голчаної форми. У сплавах же з b -стабілізаторами можна, залежно від концентрації, зафіксувати будь-яку кількість β -фази аж до 100%. На суцільну b -структуру можуть гартуватися подвійні сплави, що містять не менше 4 % Fe, 7 % Mn, 7 % Cr, 10 % Mo, 14 % V, 35 % Nb, 50 % Ta; ці концентрації називаються критичними. У загартованих сплавах докритичного і критичного складів (β -фази є нестабільною і при подальшій

низькотемпературній обробці (старінні) розпадається з утворенням дисперсних виділень вторинної α -фази, що дає ефект зміцнення. У сплавах закритичного складу (наприклад, $\text{Ti} - 30\% \text{ Mo}$) утворюється стабільна β -фази і ефекту зміцнення не спостерігається.

Загальноприйнято ділення промислових титанових сплавів на 3 групи за типом структури. До сплавів на основі α -структури відносяться сплави з Al , Sn і Zr , а також з невеликою кількістю b -стабілізаторів ($0,5\text{--}2\%$). Зважаючи на незначну кількість або навіть відсутність в їх структурі b -фази вони практично не зміцнюються термічною обробкою і тому відносяться до категорії сплавів середньої міцності ($\sigma_b = 700\text{--}950 \text{ МН/м}^2$; або $70\text{--}95 \text{ кгс/мм}^2$). Листове штампування цих титанових сплавів можливе лише у гарячому стані. Перевага α -сплавів – відмінна зварюваність, висока межа повзучості та відсутність необхідності у термічній обробці, а також відмінні ливарні властивості, що важливо для фасонного литва. Малолеговані α -сплави, а також відношуваний до цієї групи технічний титан, що мають межу міцності менше 700 МН/м^2 (70 кгс/мм^2), піддаються листовому штампуванню у холодному стані. Двофазні $\alpha + b$ -сплави – найбільш багаточисельна група промислових титанових сплавів. Ці сплави відрізняються вищою технологічною пластичністю, ніж α -сплави, і в той же час можуть бути термічно оброблені до дуже високої міцності ($\sigma_b = 1500\text{--}1800 \text{ МН/м}^2$, або $150\text{--}180 \text{ кг/мм}^2$); вони можуть володіти високою жароміцністю. До недоліків двофазних сплавів слід віднести декілька гіршу зварюваність у порівнянні із сплавами попередньої групи, оскільки в зоні термічного впливу можлива поява крихких ділянок і утворення тріщин, для запобігання чого потрібна спеціальна термічна обробка після зварки. Сплави на основі b -структури мають найбільш високу технологічну пластичність і добре піддаються листовому штампуванню у холодному стані; після старіння набувають високої міцності; добре зварюються, але зварні з'єднання не можна піддавати зміцнюючий термічній обробці внаслідок окрихчування, що обмежує вживання сплавів цього типу. Іншим недоліком b -сплавів є порівняно невисока гранична робоча температура – приблизно 300°C ; при вищих температурах більшість сплавів цього типу стають крихкими.

2.6.1. Сплави на основі титану

Сплави на основі титану отримали значно більше вживання, чим технічний титан. Легування титана Fe, Al, Mn, Cr, Sn, V, Si підвищує його міцність (s_b , $s_{0,2}$), але одночасно знижує пластичність (d_y) і в'язкість (KCU). Жароміцність підвищують Al, Zr, Mo, а корозійну стійкість в розчинах кислот – Mo, Zr, Nb, Ta і Pd. Титанові сплави мають високу питому міцність. Як і в залізних сплавах, що легують елементи створюють великий вплив на поліморфні перетворення титану. Сплав BT14 (Al – 5,5 %, V – 1,2 %, Mo – 3,0 %) – $\sigma_b = 900\text{--}1050$ МПа, $d = 10$ %, KCU = 0,5 МДж/м², $\sigma^{-1} = 400$ МПа.

Титанові сплави, володіють високою механічною міцністю при достатній пластичності та в'язкості, низькою теплопровідністю, невеликим коефіцієнтом лінійного розширення, високою корозійною стійкістю в деяких хімічних середовищах і морській воді, добре сумісні з живою тканиною. Властивості деяких сплавів титану систематизовані у таблиці 2.11.

Таблиця 2.11

Властивості деяких сплавів титану

Вміст легуючих елементів % по масі	Механічні властивості при 20 °С	
	Межа міцності розтягування	Відносне подовження, %
Сплави		
Al, 5	750–950	10
Al, 5; Sn, 2,5	800–1000	10
Псевдосплави		
Al, 1,75; Mn, 1,35	600–750	15
Al, 4,75; Mn, 1,4	700–900	12
Zr, 2; Mo, 1	600–750	20
Al, 5,75; (Fe, Cr, Si), 1,5	1000–1100	10–15
Al, 2; Zr, 2,5	480–680	20
Al, 4; V, 2	700–900	11
Al, 7,7; Zr, 11; Mo, 0,6; Nb, 1; Fe, 0,15; Si, 0,1	950–1150	10
Сплави		
Al, 6; V, 2	850–1000	12
Al, 6; Mo, 2,5; Cr, 2; Fe, 0,5; Si, 0,3	1000–1200	10
Al, 6,4; Mo, 3,3; Zr, 0,5; Si, 0,3	1080–1180	10
Al, 6,4; Mo, 3,3; Zr, 1,25; Si, 0,3	1050–1230	6

Продовження Таблиці 2.11

Al, 6,4; Mo, 5; V, 4,5	900–1050	10
Al, 5,5; V, 4,5; Mo, 2; Fe, 0,7; Cr, 1	1050–1100	10

Псевдосплави

Al, 5; Mo, 5; V, 5; Cr, 1; Fe, 1	1100–1250	8
Mo, 11; Zr, 5,5; Sn, 4,5*	1400–1600	1–7

Сплави

Mo, 33	860	16
--------	-----	----

* Властивості наведено після гарту і старіння.

Титанові сплави існують в різних поліморфних станах. За співвідношенням кількості α -фази з гексагональною кристалічною решіткою і β -фази з ОЦК решіткою розрізняють α -, псевдо- α , ($\alpha + \beta$)-, псевдо- β і β -титана сплави, а також сплави на основі інтерметалідів (табл. 2.11). По впливу на температуру поліморфних перетворень легуючі елементи титану сплавів підрозділяють на *a*-стабілізатори, що підвищують температуру поліморфного перетворення, *b*-стабілізатори, що знижують її, та нейтральні зміцнювачі, що мало впливають на цю температуру. До перших відносять Al, In і Ga; до других – евтектоїдостворюючі (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si) та ізоморфні (V, Nb, Ta, Mo, W) елементи, до третіх – Zr, Hf, Sn, Ge. Шкідливі домішки у титанових сплавах – елементи впровадження (C, N, O), які знижують їх пластичність і технологічність, що викликає водневу крихкість сплавів.

Титанові сплави з *a*-структурою легують Al, Sn і Zr. Вони відрізняються підвищеною жароміцністю, високою термічною стабільністю, малою схильністю до холодноламкості, хорошою зварюваністю. Основний вигляд термічної обробки – відпал при 590–740 °С. Застосовуються для виготовлення деталей, що працюють при температурах до 400–450 °С; сплав Ti високої чистоти (5 % Al і 2,5 % Sn) – один з кращих матеріалів для роботи при криогенних температурах (до 20 K).

Титанові сплави з псевдо-*a*-структурою легують Al, Mn, V, Zr, Nb, Sn, Fe, Cr, Si; містять до 5 % β -фази. Відрізняються високою технологічністю (при вмісті Al < 3 %), високою жароміцністю (Al > 6 %), високою термічною стабільністю, хорошою зварюваністю; термічно не зміцнюються, основний вигляд термічної оброб-

ки – відпал при 590–740 °С. Низькоалюмінієві псевдо-*a*-сплави призначені, в основному, для виготовлення листів, стрічок, смуг, труб, профілів. Листове штампування деталей простої форми здійснюють у холодному стані, при штампуванні деталей складної форми необхідне підігрівання до 500 °С. Недоліки цих сплавів – порівняно невисока міцність і жароміцність, велика схильність до водневої крихкості. Застосовуються для виготовлення складних у технологічному відношенні деталей, що працюють при температурі до 350 °С.

Комплексно леговані високо алюмінієві псевдо-*a*-сплави, що містять 89,2 % Ti, 6,3 % Al, 2 % Zr, 1 % Mo, 1,5 % V або 79,4 % Ti, 7,7 % Al, 11 % Zr, 0,6 % Mo, 1 % Nb, 0,15 % Fe, 0,1 % Si, володіють високою жароміцністю; застосовуються для виготовлення деталей, що тривало працюють при 500–550 °С, наприклад – лопаток компресорів авіаційних двигунів. Псевдо-*a*-сплави, леговані нейтральними зміцнювачами (Zr) і *b*-стабілізаторами (Mo) у кількостях, близьких до їх граничної розчинності в α -фазі, зберігають високу пластичність і ударну в'язкість при криогенних температурах, аж до температури рідкого водню.

Титанові сплави (*a* + *b*)-структури легують Al, V, Zr, Cr, Fe, Mo, Si, W; у стані, що відпалюється, вони містять 5–50 % β -фази. Відрізняються найбільш сприятливим поєднанням механічних і технологічних властивостей, високою міцністю, здібністю до термічного зміцнення в результаті гарту і старіння, задовільною зварюваністю, меншою схильністю до водневої крихкості у порівнянні з *a*- і псевдо-*a*-сплавами. Міцнісні властивості промислових (*a* + *b*)-сплавів у стані, що відпалюється, зростають із збільшенням вмісту в них *b*-стабілізаторів. Збільшення вмісту Al у сплавах підвищує їх жароміцність, знижує пластичність і технологічність при обробці тиском.

Найбільш поширений сплав Ti з 6 % Al, 4 % V, використовується в авіаційній, ракетній і криогенній техніці, суднобудуванні, для виготовлення хімічного і металургійного устаткування, як протези в хірургії тощо. Сплав Ti з 2,6 % Al, 5 % Mo, 4,5 % V – основний матеріал для кріпильних деталей, що працюють до 300 °С. Сплав Ti з 5,5 % Al, 4,5 % V, 2,0 % Mo, 1,0 % Cr і 0,6 % Fe містить у стані, що відпалюється, близько 30% β -фази, відрізняється високою технологічною пластичністю, добре зварюється;

йде на виготовлення сильно навантажуваних деталей і конструкцій в авіаційній техніці.

Титанові сплави із псевдо-*b*-структурою, що містять 5 % Al, 5 % Mo, 5 % V, 1 % Cr і 1 % Fe і що мають після відпалу (*a* + *b*)-структуру і *b*-структуру після гарту, найміцніші сплави як в тому, що відпалюються, так і термічно зміцненому стані; застосовуються для виготовлення сильно навантажуваних деталей і конструкцій, що тривало працюють до 350–400 °С. Псевдо-*b*-сплав із вмістом 11 % Mo, 5,5 % Zr і 4,5 % Sn відрізняється високою технологічною пластичністю у загартованому стані та високою міцністю після гарту і старіння. Недолік псевдо-*b*-сплавів – невисока жароміцність.

До титанових сплавів з *b*-структурою відносять сплав з вмістом 33 % Mo, що відрізняється високою корозійною стійкістю.

Інтерметалідні титанові сплави включають сплави на основі алюмінідів (Ti₃Al і TiAl) і нікелідів титану (TiNi). Сплави на основі Ti₃Al і TiAl, що відрізняються великою жароміцністю і малою щільністю, яка забезпечує їх дуже високу питому міцність при температурах 700–900 °С – перспективна альтернатива жароміцним сплавам в авіаційних двигунах; їх недолік – висока крихкість при нормальній і підвищених температурах.

Сплави на основі TiNi (нітіноли) володіють ефектом пам'яті форми, тобто здатністю відновлювати геометричну форму початкового виробу або напівфабрикату в результаті зворотного мартенситного перетворення, викликаного нагрівом. Особливий інтерес ці сплави представляють для космічної техніки.

Жароміцність характеризують межею тривалої міцності (найбільше механічне напруження, яке витримує матеріал, не руйнуючись при заданих температурі, тривалості випробування і робочій атмосфері), межею повзучості (напруження, яка викликає задану швидкість деформації за деякий прийнятий час при даній температурі), а інколи часом до руйнування при заданих напруженнях, температурі та робочій атмосфері.

2.7. Металокерамічні матеріали

Порошковою металургією отримують різні конструкційні матеріали для виготовлення заготовок і готових деталей. Велике вживання знаходять матеріали із спеціальними властивостями.

З антифрикційних металокерамічних матеріалів виготовляють підшипники ковзання для різних галузей промисловості. У антифрикційних матеріалах з пористістю 10–35 % металева основа є твердою складовою, а пори, що заповнюються маслом, графітом або пластмасою, виконують роль м'якої складової. Просочені маслом пористі підшипники здатні працювати без додаткового мастила протягом декількох місяців, а підшипники із спеціальними «карманами» для запасу масла – протягом 2–3 років. Під час роботи підшипника масло нагрівається, витискується з пір, утворюючи змащувальну плівку на поверхнях, що труться. Такі підшипники широко застосовують в машинах для харчової промисловості, де попадання мастила в продукцію неприпустимо.

Для пористих антифрикційних матеріалів використовують графітові для заліза, залізо-мідно-графітові, бронзо-графітові, алюмінієво-мідно-графітові та інші композиції. Відсотковий склад цих композицій залежить від експлуатаційних вимог, деталей, що ставляться до конструкцій.

Фрикційні матеріали є складними композиціями на мідній або залізній основі. Коефіцієнт тертя можна підвищити добавкою азбесту, карбідів тугоплавких металів і різноманітних оксидів. Для зменшення зносу в композиції вводять графіт або свинець. Фрикційні матеріали, зазвичай, застосовують у вигляді біметалічних елементів, що складаються з фрикційного шару, спеченого під тиском з основою (стрічкою або диском).

Коефіцієнт тертя по чавуну без мастила для фрикційних матеріалів на залізній основі 0,4–0,6. Вони здатні витримувати температуру в зоні тертя до 500–600 °С. Застосовують фрикційні матеріали в гальмівних вузлах і вузлах зчеплення (у літакобудуванні, автомобілебудуванні тощо).

З високопористих матеріалів виготовляють фільтри та інші деталі. Залежно від призначення, фільтри виконують з порошків корозійностійкої сталі, алюмінію, титану, бронзи та інших матеріалів з пористістю до 50%. Металеві високопористі матеріали отри-

мують спіканням порошків без попереднього пресування або плющенням їх між валками, що обертаються, при виробництві пористих стрічок. У порошки додають речовини, що виділяють газу при спіканні.

Металокерамічні тверді сплави характеризуються високою твердістю, теплостійкістю і зносостійкістю. Тому, з них виготовляють ріжучий і буровий інструменти, а також наносять на поверхню швидкозношуваних деталей тощо.

Основою виготовлення твердих сплавів є порошки карбідів тугоплавких металів (WC, TiC, TaC). Як єднальний матеріал застосовують кобальт. Відсоткове співвідношення вказаних матеріалів вибирають залежно від їх призначення.

Порошковою металургією виготовляють діамантово-металеві матеріали, що характеризуються високими ріжучими властивостями. Як єднальний для діамантових порошків застосовують металеві порошки (мідні, нікелеві та ін.) або сплави. Найбільшою твердістю характеризуються матеріали з карбідів бору (ельбор).

З жароміцних і жаростійких матеріалів виготовляють деталі, що працюють при високих температурах. Ці матеріали повинні мати високу жароміцність, стійкість проти повзучості і окислення. Металеві сплави на основі нікелю, титану, танталу, вольфраму та інших елементів відповідають цим вимогам при роботі до температур 850–900 °C.

При вищих температурах (до 3000 °C) можна використовувати тугоплавкі та тверді з'єднання типа оксидів, карбідів, бориду та ін. Проте ці матеріали мають високу крихкість і тому в чистому вигляді не можуть бути використані як конструкційні матеріали для виготовлення різних деталей.

Застосування порошкової металургії дозволяє підвищити пластичність цих крихких тугоплавких з'єднань. Як металеву зв'язку обирають метали і сплави, жароміцність яких близька до жароміцності тугоплавких з'єднань. Вони повинні не утворювати хімічних сполук, бути мало розчинними в тугоплавких з'єднаннях, а також мати близькі значення коефіцієнтів лінійного розширення, теплопровідності та модуля пружності.

Технологія виготовлення жароміцних конструкційних матеріалів характеризується окремими специфічними особливостями.

Порошкову металургію широко застосовують для здобуття матеріалів із спеціальними електромагнітними властивостями (постійні магніти, магнітодіелектрики, ферити тощо).

2.7.1. Кермети

Керметами називаються порошкові сплави, які є композиціями керамічних матеріалів із металами і призначені для деталей, що працюють при високих температурах або в агресивному корозійному середовищі.

Кермети поєднують жароміцність, корозійну стійкість і твердість керамічних матеріалів (карбідів, оксидів, бориду, нітриду і силіцидів) з в'язкістю, теплопровідністю і стійкістю при зміні температури металів.

Найбільш відповідним керамічним матеріалом для цих сплавів у даний час є карбід титану ТiC завдяки його жароміцності, окалинотійкості та здатності протистояти тепловому удару, тобто не руйнуватися при раптових і сильних змінах температури.

Єднальним металом для керметів беруть жароміцний сплав з порошків нікелю, кобальту та хрому, інколи з невеликим вмістом молібдену. Введення хрому підвищує опір повзучості та окалинотійкості керметів.

Мікроструктура цих керметів складається зі світлих ділянок металевої зв'язки, сірих ділянок карбіду титану і чорних ділянок карбіду хрому

Дотепер ще не створено керметів з достатньою в'язкістю і теплостійкістю. Можливо, створення порошкових сплавів, які задовольняють всім вимогам конструкторів газових турбін і реактивних двигунів, значною мірою буде пов'язано із удосконаленням.

Переваги і недоліки порошкових сплавів. До особливостей порошкових сплавів належить їх чистота, точність дозування, повторюваність складу, відсутність ливарних дефектів: ліквациї, раковин і т. ін., а також – можливість високої продуктивності при виготовленні з них дрібних деталей простої форми, вузькі межі допусків і мінімальна подальша механічна обробка деталей з них; нарешті, в окремих випадках перевагами є економія матеріалів (малі відходи виробництва), скорочення трудомісткості процесу виготовлення

деталей, економія інструменту. При цьому найбільш економічним є виробництво деталей із залізного порошку, який отримується з руди прямим відновленням.

Незважаючи на всі ці переваги, порошкові сплави ще не зайняли належного місця у сучасному машинобудуванні, оскільки цьому перешкоджає висока ціна порошків, висока ціна штампів для пресування, особливо – для пресування крупних деталей і виробів, складної форми, менша міцність і в'язкість металокерамічних сплавів у порівнянні з катаними, кованими та литими, складність забезпечення бездоганної чистоти сплаву в умовах масового виробництва.

При конструюванні деталей з порошкових сплавів необхідно враховувати наступні вимоги, визначувані мікроструктурою сплавів.

З керметів виготовляються дослідні лопатки та інші деталі для реактивних двигунів і газових турбін. Зменшення кількості карбиду титану і збільшення металевої зв'язки призводить до підвищення в'язкості кермету, але знижує його жароміцність.

Суттєво знижує жароміцність керметів створення у них найбільш дрібнозернистої структури.

До керметів відноситься і порошковий алюмінієвий сплав САП, що складається з 20 % Al_2O_3 і 80 % Al , який за міцністю при звичайній і особливо при підвищених температурах (до 500 °C) значно перевершує литі алюмінієві сплави, що деформуються.

Тонкі плівки Al_2O_3 в мікроструктурі САП, які не коагулюють навіть при підвищених температурах, перешкоджають процесам рекристалізації та розділяють його структуру на дрібні ділянки, що обмежують шляхи ковзання при пластичній деформації.

Легкі, міцні та теплостійкі сплави САП застосовуються в атомній, авіаційній і автомобільній промисловостях.

Важливими умовами їх пресування є: не застосовувати гострих кутів і перетинів; уникати великих і різких змін перерізів; зовнішніх і внутрішніх різьб, купавок, кутів, отвори, перпендикулярні до напрямку пресування, виконувати за допомогою механічної обробки після пресування; брати до уваги, що дуже довгі деталі після пресування дають нещільну центральну частину.

Контрольні запитання до розділів 2.5.–2.7.

1. Чому жароміцність властива здатності конструкційних металевих, керамічних, полімерних й інших матеріалів витримувати механічні навантаження без істотних деформацій, не руйнуючись за підвищених температур?
2. Чому жароміцність має комплекс властивостей, що охоплюють, зокрема, опір повзучості, тривалому руйнуванню?
3. Чому жароміцність характеризують межею найбільшого механічного напруження, яке витримує матеріал, не руйнуючись за заданої температури, тривалості випробування і робочої атмосфери, напруженням, яке зумовлює задану швидкість деформації за деякий обраний час за певної температури, а інколи часом до руйнування за заданих напружень, температури і робочої атмосфери?
4. Пояснити термін жаростійкість (окалиностійкість) (resistance to scaling) як здатність матеріалу уникати хімічного руйнування поверхні під дією повітря або іншого окислювального середовища за високих температур.
5. Чому основними критеріями придатності сплавів на нікелевій основі є жаростійкі та жароміцні матеріали для використання за високих температур?
6. З яких матеріалів виготовляють деталі турбін турбореактивних двигунів і компресорів високого тиску?
7. Що є основою жароміцних сплавів, крім алюмінію, титану, заліза, міді, кобальту і нікелю?
8. Чому найбільш жароміцними є ливарні складнолеговані сплави на нікелевій основі, здатні працювати до температур 1050–1100 °С протягом тисяч годин під дією значних статичних і динамічних навантажень?
9. Чим відрізняється хімічний склад німецьких і вітчизняних аустенітних сталей для газотурбінних двигунів?
10. Чому під час війни в Німеччині дослідження проводили у двох напрямках: а) створення порожнистих охолоджуваних повітрям лопаток (робочих і соплових) з відповідним зниженням легування використовуваних матеріалів; б) дослідження можливостей керамічних матеріалів?

11. Чому основу жароміцних сплавів становлять елементи VIII групи таблиці Менделєєва.
12. Чому почали застосовувати домішки з вольфраму, ніобію, танталу, ренію і гафнію?
13. Чому жароміцні сплави на основі нікелю містять 12–13 компонентів?
14. Яким чином згруповані легувальні елементи в жароміцних сплавах, які створюють з Ni аустенітну матрицю з градецентрованою кристалічною решіткою?
15. Яким чином згруповані легувальні елементи в жароміцних сплавах, які створюють γ' -фазу (Ni_3X)?
16. Які елементи створюють сегрегації по кордонах зерен жароміцних сплавів?
17. Які елементи належать до карбідоутворюючих?
18. До яких елементів належать Cr, Mo, W, Nb, Ta і Ti, Al і Cr, що утворюють оксидні плівки, що захищають вироби від корозії?
19. Які елементи входять до типового хімічного складу (у %) деформованих жароміцних сплавів на нікелевій основі?
20. Які елементи містять жароміцні сплави в гамма-фазі (γ) з матрицею з ГЦК кристалічною решіткою?
21. Які елементи містять жароміцні сплави в гамма-штрих (γ') фазі з частинками преципітату?
22. Чому в сплави, що мають ГЦК кристалічну решітку, входять елементи Al і Ti з об'ємною часткою фази, когерентної аустенітній матриці?
23. Що утворюється у разі сполуки вуглецю (0,05–0,2%) з карбідоутворюючими елементами Ti, Ta, Hf?
24. Чому зерногранична γ' -фаза карбіду утворюється у вигляді плівки по кордонах зерен у процесі термічної обробки?
25. Чому борід виділяється по кордонах зерен у вигляді рідких частинок?
26. Який жароміцний сплав має тривалу міцність (124 МПа) після 1000 год. витримки за 982 °C?
27. Назвати властивості жароміцних сплавів на кобальтовій основі, що використовують для зубного протезування Vitallium і в турбонагрівачах, газових турбінах під час виготовлення лопаток.
28. Чому нові нікелеві жароміцні сплави, виготовлені вакуумною виплавною зміцнюють за рахунок виділення фази γ' ?

29. До чого призвело зменшення використання у жароміцних сплавах кобальту?
30. Чому литі монокристалічні жароміцні сплави на нікелевій основі підвищують міцність і термічну довговічність лопаток газових турбін?
31. Які відмінності між захисною дифузійною, пакетною цементацією в газовій фазі та плазмовим покриттям?
32. Чому титанові сплави отримують легуванням титану елементами Al, V, Mo, Mn, Sn, Zr, Cr, Cu, Fe, W, Ni, Si?
33. Чому титанові сплави рідше легують Nb і Ta, Pd і В?
34. Чому через наявність поліморфізму титану та його здатність утворювати тверді розчини і хімічні сполуки з багатьма елементами діаграми стану титанові сплави відрізняються великою різноманітністю?
35. Чому жароміцність титанових сплавів підвищують Al, Zr, Mo, а корозійну стійкість у розчинах кислот – Mo, Zr, Nb, Ta і Pd?
36. Чому титанові сплави мають високу механічну міцність при достатній пластичності та в'язкості, низьку теплопровідність, невисокий коефіцієнт лінійного розширення, високу корозійну стійкість у деяких хімічних середовищах і морській воді, добре сумісні з живою тканиною?
37. Чому титанові сплави існують у різних поліморфних станах?
38. Як за співвідношенням кількості α -фази з гексагональною кристалічною ґраткою і β -фази з ОЦК ґратками розрізняють α -, псевдо- α -, $(\alpha + \beta)$ -, псевдо- β і β -титану сплави, а також сплави на основі інтерметалідів?
39. Чому сплави на основі TiNi (нітіноли) мають ефект пам'яті форми, здатні відновлювати геометричну форму первинного виробу в результаті оберненого мартенситного перетворення, спричиненого нагріванням?
40. Чому особливий інтерес для конструкторів космічної техніки становлять сплави нітінолу?
41. Чому з антифрикційних металокерамічних матеріалів виготовляють підшипники ковзання для різних галузей промисловості?
42. Чому фрикційні матеріали є складними композитами на мідній або залізній основі?
43. Як підвищити коефіцієнт тертя металокераміки?

44. Навіщо у металокераміку додають азбест, карбіди тугоплавких металів і різні оксиди?
45. Навіщо в металокерамічні композиції вводять графіт або свинець?
46. Як створюють фрикційні матеріали у вигляді біметалевих елементів?
47. Чому з металокерамічних сплавів виготовляють ріжучий і буровий інструменти, а також наносять на поверхню деталей, які швидко спрацьовуються?
48. Чому кермети поєднують жароміцність, корозійну стійкість і твердість керамічних матеріалів (карбідів, оксидів, бориду, нітриду і силіцидів) з в'язкістю, теплопровідністю і стійкістю у разі зміни температури металів? Наведіть приклади їх використання.
49. Чому до керметів належить порошковий алюмінієвий сплав САП (20 % Al_2O_3 і 80 % Al), який за міцністю значно перевищує деформовані литі алюмінієві сплави, що деформуються?
50. Чому тонкі плівки Al_2O_3 у мікроструктурі САП, які не коагулюють навіть за підвищених температур, перешкоджають процесам рекристалізації та поділяють їх структуру на дрібні ділянки, що обмежують ковзання у разі пластичної деформації?

2.8. Жаростійкі сплави на основі титану

Титан – елемент побічної підгрупи четвертої групи, четвертого періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва, з атомним номером 22. Позначається символом Ti (лат. *Titanium*). Проста речовина титан – легкий метал сріблясто-білого кольору. Існує в двох кристалічних модифікаціях: α - Ti з гексагональними щільноупакованими решітками та β - Ti з кубічною об'ємно центрованою упаковкою, температура переходу $\alpha \leftrightarrow \beta$ 883 °С.

Фізичні властивості. Титан – легкий сріблясто-білий метал. Існує в двох кристалічних модифікаціях: α - Ti з гексагональними щільноупакованими решітками ($a = 2,951 \text{ \AA}$; $c = 4,697 \text{ \AA}$; $z = 2$; просторова група $C6/mmc$), β - Ti з кубічною об'ємноцентрованою упаковкою ($a = 3,269 \text{ \AA}$; $z = 2$; просторова група $Im3m$), температура переходу $\alpha \leftrightarrow \beta$ 883 °С, ΔH переходу 3,8 кДж/моль. Точка плавлення

1671 °C, точка кипіння 3260 °C, щільність α -Ti і β -NT, відповідно, дорівнює 4,505 (20 °C) і 4,32 (900 °C) г/см³, атомна щільність $5,71 \times 10^{22}$ ат/см³. Пластичний, зварюється в інертній атмосфері. Має високу в'язкість, при механічній обробці схильний до налипання на різучий інструмент, і тому потрібне нанесення спеціальних покриттів на інструмент, різних мастил. При звичайній температурі покривається захисною пасивуючою плівкою оксиду TiO₂, завдяки цьому корозійностійкий в більшості середовищ (окрім лужної). Титановий пил має властивість вибухати. Температура спалаху 400 °C.

Елементарний титан. У 1925 р. голландські учені ван Аркель і де Бур іодидним способом (про нього – нижче) отримали титан високої міри чистоти – 99,9 %. На відміну від титану, отриманого Хантером, він володів пластичністю: його можна було кувати на холоді, прокатувати в листи, стрічку, проволочку і навіть найтоншу фольгу. Але навіть не це головне. Дослідження фізико-хімічних властивостей металевого титану призвели до майже фантастичних результатів. Виявилось, наприклад, що титан, будучи майже удвічі легшим за залізо (щільність титану 4,5 г/см³), за міцністю перевершує багато сталей. Порівняння з алюмінієм теж виявилось на користь титану: титан всього у півтора рази важчий за алюміній, проте у шість разів міцніший і, що особливо важливо, він зберігає свою міцність при температурах до 500 °C (а при додаванні легуючих елементів – до 650 °C), тоді як міцність алюмінієвих і магнієвих сплавів різко падає вже при 300 °C.

Титан має і значну твердість: він в 12 разів твердіший за алюміній, в 4 рази – заліза і міді. Ще одна важлива характеристика металу – межа текучості. Чим вона вища, тим краще деталі з цього металу чинять опір експлуатаційним навантаженням, тим довше вони зберігають свої форми і розміри. Межа текучості титану майже в 18 разів вища, ніж в алюмінію.

На відміну від більшості металів титан володіє значним електричним опором: якщо електропровідність срібла прийняти за 100, то електропровідність міді дорівнює 94, алюмінію – 60, заліза і платини – 15, а титану – всього 3,8. Навряд чи потрібно пояснювати, що ця властивість, як і немагнітність титану, представляє інтерес для радіоелектроніки і електротехніки.

Чудова стійкість титану проти корозії. На пластинці з цього металу за 10 років перебування у морській воді не з'явилося і слідів корозії. За такий термін від залізної пластинки залишилися б самі спогади. Тому не випадковий інтерес до титану авіаконструкторів, суднобудівників і гідробудівельників.

Хімічні властивості. Стійкий до корозії завдяки оксидній плівці, але при подрібненні в порошок горить на повітрі. Титан стійкий до розбавлених розчинів багатьох кислот і лугів (окрім HF , H_3PO_4 і концентрованої H_2SO_4).

Легко реагує навіть із слабкими кислотами у присутності комплексоутворювачів, наприклад, з плавиковою кислотою HF він взаємодіє завдяки утворенню комплексного аніона $[\text{TiF}_6]^{2-}$.

При нагріванні на повітрі до 1200°C Ti спалахує з утворенням оксидних фаз змінного складу TiO_x . Так з розчинів солей титану осідає гідроксид $\text{TiO}_2 \times x\text{H}_2\text{O}$ (гідроксид титана (IV), оксогідрат титана, оксогідроксид титана), аморфний оксид чотирьох валентного титана тощо.

TiO_2 взаємодіє із сірчаною кислотою при тривалому кип'ятінні. При сплаві з содою Na_2CO_3 або поташем K_2CO_3 оксид TiO_2 утворює титанат: $\text{TiO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{K}_2\text{TiO}_3 + \text{CO}_2$. При нагріванні Ti взаємодіє з галогенами. Тетрахлорид титану TiCl_4 за звичайних умов – жовтувата, сильно димляча на повітрі рідина, що пояснюється сильним гідролізом TiCl_4 парами води, що містяться у повітрі, і утворенням найдрібніших крапельок HCl і суспензії гідроксиду титану. Відновленням TiCl_4 воднем, Al , Si , іншими сильними відновниками отримується трихлорид і дихлорид титана TiCl_3 і TiCl_2 – тверді речовини із сильно відновними властивостями. Ti взаємодіє з Br_2 і I_2 . З N_2 вище 400°C титан утворює нітрид TiN_x ($x = 0,58\text{--}1,00$). При взаємодії титану з C утворюється карбід титану TiC_x ($x = 0,49\text{--}1,00$).

При нагріванні Ti поглинає H_2 з утворенням з'єднання змінного складу TiH_x ($x = 1,0$). При нагріванні ці гідриди розкладаються з виділенням H_2 . Титан утворює сплави з багатьма металами.

У вигляді сплавів Ti метал застосовується в хімічній промисловості (реактори, трубопроводи, насоси), в легких сплавах і ортопротезах. Є найважливішим конструкційним матеріалом в авіа-, ракето- і кораблебудуванні. Титан є легуючою добавкою в деяких марках сталі. Наприклад, нітинол, (нікель-титан) – сплав, що володіє пам'яттю форми, вживаний в медицині і техніці. Алюмініди титану

є дуже стійкими до окислення і жароміцними, що, у свою чергу, визначило їх використання в авіації та автомобілебудуванні як конструкційних матеріалів.

2.8.1. Структури титанових сплавів

Титан, подібно до заліза, є поліморфним металом і має фазове перетворення при температурі 882°C. Нижче за цю температуру стійка гексагональна щільно упакована кристалічна решітка α -титана, а вище – ОЦК грати β -титана.

Титан зміцнюється легуванням α - і β -стабілізуючими елементами, а також термічною обробкою двофазних ($\alpha + \beta$)-сплавів. До елементів, що стабілізують α -фазу титану, відносяться алюміній, у меншою мірою, олово і цирконій. α -стабілізатори зміцнюють титан, утворюючи твердий розчин з α -модифікацією титану.

За останні роки було встановлено, що, окрім алюмінію, існують і інші метали, що стабілізують α -модифікацію титану, які можуть представляти інтерес як легуючі добавки до промислових титанових сплавів. До таких металів відносяться галій, індій, сурма, вісмут. Особливий інтерес представляє галій для жароміцних титанових сплавів завдяки високій розчинності в α -титані. Як відомо, підвищення жароміцності сплавів системи Ti–Al обмежене межею 7–8 % унаслідок утворення крихкої фази. Добавкою галію можна додатково підвищити жароміцність гранично легованих алюмінієм сплавів без утворення α -фази.

Алюміній практично застосовується майже у всіх промислових сплавах, оскільки є найбільш ефективним зміцнювачем, покращуючи міцнісні та жароміцні властивості титану. Останнім часом разом з алюмінієм як легуючі елементи застосовують цирконій і олово.

Цирконій позитивно впливає на властивості сплавів при підвищених температурах, утворює з титаном безперервний ряд твердих розчинів на основі α -титана і не бере участі у впорядкуванні твердого розчину.

Олово, особливо у поєднанні з алюмінієм і цирконієм, підвищує жароміцні властивості сплавів, але, на відміну від цирконію, утворює у сплаві впорядковану фазу.

Перевага титанових сплавів з β -структурою – у високій термічній стабільності, хорошій зварюваності та високому опорі окисленню. Проте сплави типу β чутливі до водневої крихкості (унаслідок малої розчинності водню у β -титані) і не піддаються зміцненню термічною обробкою. Висока міцність, отримана за рахунок легування, супроводжується низькою технологічною пластичністю цих сплавів, що викликає ряд труднощів у промисловому виробництві.

Для підвищення міцності, жароміцності та технологічної пластичності титанових сплавів типа β як легуючих елементів разом з β -стабілізаторами застосовуються елементи, що стабілізують α -фазу.

Елементи з групи α -стабілізаторів зміцнюють титан, утворюючи α - і β -тверді розчини. Залежно від вмісту вказаних елементів можна отримати сплави з $(\alpha + \beta)$ - і β -структурою. Таким чином, за структурою титанові сплави умовно поділяються на три групи: сплави з α -, $(\alpha + \beta)$ і β -структурою. У структурі кожної групи можуть бути присутніми інтерметалідні фази. Перевага двофазних $(\alpha + \beta)$ -сплавів – здатність зміцнюватися термічною обробкою (гартом і старінням), що дозволяє отримати істотний вииграш у міцності та жароміцності.

Особливості титанових сплавів.

Одною з важливих переваг титанових сплавів перед алюмінієвими і магнієвими сплавами є жароміцність, яка в умовах практичного вживання з лишком компенсує різницю у щільності (магній 1,8, алюміній 2,7, титан 4,5). Перевага титанових сплавів над алюмінієвими і магнієвими сплавами особливо різко виявляється при температурах вище 300°C, оскільки при підвищенні температури міцність алюмінієвих і магнієвих сплавів сильно зменшується, а міцність титанових сплавів залишається високою.

Титанові сплави за питомою міцністю (міцністю, віднесеною до щільності) перевершують більшість нержавіючих і теплостійких сталей при температурах до 400–500 °C. Якщо врахувати до того ж, що в більшості випадків у реальних конструкціях не вдається повністю використовувати міцність сталей через необхідність збереження жорсткості або певну аеродинамічну форму виробу (наприклад, профіль лопатки компресора), то виявиться, що при заміні сталевих деталей титановими можна отримати значну економію в масі.

Ще порівняно недавно основним критерієм при розробці жароміцних сплавів була величина короткочасної та тривалої міцності при певній температурі. У даний час можна сформулювати цілий комплекс вимог до жароміцних титанових сплавів, принаймні, для деталей авіаційних двигунів.

Залежно від умов роботи, звертається увага на ту або іншу визначальну властивість, величина якої має бути максимальною, проте сплав повинен забезпечувати необхідний мінімум і інших властивостей, як вказано нижче.

1. Висока короткочасна і тривала міцність у всьому інтервалі робочих температур. Мінімальні вимоги: межа міцності при кімнатній температурі 100 МПа; короткочасна і 100-год міцність при 400 °С – 75 МПа. Максимальні вимоги: межа міцності при кімнатній температурі 120 МПа, міцність при 500 °С – 65 МПа.

2. Задовільні пластичні властивості при кімнатній температурі: відносне подовження 10 %, поперечне звуження 30 %, ударна в'язкість 3 МПа · м. Ці вимоги можуть бути для деяких деталей і нижчі, наприклад, для лопаток направляючих апаратів, корпусів підшипників і деталей, не схильних до динамічних навантажень.

3. Термічна стабільність. Сплав повинен зберігати свої пластичні властивості після тривалої дії високих температур і напружень. Мінімальні вимоги: сплав не повинен охрупчуватись після 100 годин нагріву при будь-якій температурі в інтервалі 20–500 °С. Максимальні вимоги: сплав не повинен охрупчуватись після дії температур і напружень в умовах, заданих конструктором, протягом часу, відповідного максимальному заданому ресурсу роботи двигуна.

4. Високий опір втомі при кімнатній і високих температурах. Межа витривалості гладких зразків при кімнатній температурі повинна складати не менше 45 % межі міцності, а при 400 °С – не менше 50 % межі міцності при відповідних температурах. Ця характеристика особливо важлива для деталей, схильних до вібрацій в процесі роботи, як, наприклад, лопатки компресорів.

5. Високий опір повзучості. Мінімальні вимоги: при температурі 400 °С і напруженнях 50 МПа залишкова деформація за 100 год не повинна перевершувати 0,2 %. Максимальною вимогою можна вважати ту ж межу при температурі 500 °С за 100 год. Ця характеристика особливо важлива для деталей, схильних в процесі роботи витримувати значні розтягуючі напруження, як, наприклад, диски компресорів.

Проте із значним збільшення ресурсу роботи двигунів правильніше базуватися на тривалості випробування не 100 год., а значно більше – приблизно 2000–6000 год.

Незважаючи на високу вартість виробництва і обробки титанових деталей, вживання їх виявляється вигідним завдяки, головним чином, підвищенню корозійної стійкості деталей, їх ресурсу та економії маси. Вартість титанового компресора значно вища, ніж сталевого. Але через зменшення маси вартість одного тоннокілометра, у разі вживання титану, буде меншою, що дозволяє дуже швидко окупити вартість титанового компресора та отримати велику економію.

Вплив домішок на титанові сплави.

Кисень і азот, створюючи з титаном сплави типу твердих розчинів впровадження і металідні фази, істотно знижують пластичність титану і є шкідливими домішками. Окрім азоту і кисню, до шкідливих для пластичності титану домішок слід віднести також вуглець, залізо і кремній.

З наведених домішок азот, кисень і вуглець підвищують температуру алотропічного перетворення титану, а залізо і кремній знижують її. Результуючий вплив домішок виражається в тому, що технічний титан зазнає алотропічне перетворення не при постійній температурі (882 °C), а впродовж деякого температурного інтервалу, наприклад 865–920 °C (при вмісті кисню і азоту в сумі не більше 0,15 %).

Поділ вихідного губчастого титану на сорти, що розрізняються за твердістю, базований на різному вмісті вказаних домішок. Вплив цих домішок на властивості сплавів, що виготовляються з титану, настільки значний, що це повинно спеціально враховуватися при розрахунку шихти, аби набути механічних властивостей у потрібних межах.

З точки зору забезпечення максимальної жароміцності та термічної стабільності титанових сплавів, всі ці домішки, за винятком, ймовірно, кремнію, повинні вважатися шкідливими і вміст їх бажано звести до мінімуму. Додаткове зміцнення, що дається домішками, абсолютно не виправдовується через різке зниження термічної стабільності, опору повзучості та ударній в'язкості. Чим більш легованим і жароміцним має бути сплав, тим нижче повинен бути в

ньому вміст домішок, утворюючих з титаном тверді розчини типу включень (кисень, азот).

При розгляді титану як основи для створення жароміцних сплавів необхідно враховувати зростання хімічної активності цього металу по відношенню до атмосферних газів і водню. У разі активованої поверхні титан здатний поглинати водень при кімнатній температурі, а при 300 °С швидкість поглинання водню титаном дуже висока. Окисна плівка, що завжди є на поверхні титану, надійно захищає метал від проникнення водню, у разі наводнювання титанових виробів при тому, що при неправильному травленні водень можна видалити з металу вакуумним відпалом. При температурі вище 600 °С титан помітно взаємодіє з киснем, а вище 700 °С – з азотом.

Основні діаграми стану.

При порівняльній оцінці різних легуючих добавок до титану для здобуття жароміцних сплавів основним питанням є вплив елементів, що додаються, на температуру поліморфного перетворення титану. Процес поліморфного перетворення будь-якого металу, у тому числі і титана, характеризується підвищеною рухливістю атомів і, як наслідок, зниженням у цей момент міцнісних характеристик разом із підвищенням пластичності. На прикладі жароміцного титанового сплаву ВТ3-1 видно, що при температурі гарту 850 °С різко знижується межа текучості та менше – міцність. Поперечне звуження і відносне подовження при цьому досягають максимуму. Пояснюється це аномальне явище тим, що стабільність α -фази зафіксованої при гарті, може бути різною, залежно від її складу, а останнє визначається температурою гарту. При температурі 850 °С фіксується настільки нестабільна α -фаза, що її розпад можна викликати додаванням зовнішнього навантаження при кімнатній температурі (тобто в процесі випробування зразків на розтягування). У результаті опір металу дії зовнішніх сил значно знижується. Встановлено, що разом з метастабільною α -фазою у цих умовах фіксується пластична фаза, що має тетрагональне ко-мірка і що позначається $\alpha_{\text{т}}$.

Із сказаного ясно, що температура алотропічного перетворення – важливий рубіж, що значною мірою визначає максимальну робочу температуру жароміцного сплаву. Отже, при розробці жароміц-

них титанових сплавів слід вибирати такі легуючі компоненти, які б не знижували, а підвищували температуру перетворення.

Переважає більшість металів утворюють з титаном діаграми стану з евтектоїдним перетворенням. Оскільки температура евтектоїдного перетворення може бути дуже низькою (наприклад, 550 °C для системи Ti–Mn), а евтектоїдний розпад α -твердого розчину завжди супроводжується небажаною зміною механічних властивостей (окрихчування), то евтектостворюючі елементи не можна вважати перспективними легуючими добавками для жароміцних титанових сплавів. Проте у концентраціях, що мало перевищують розчинність цих елементів в α -титані, а також у сукупності з елементами, гальмуючими розвиток евтектоїдної реакції (молібден у разі хрому та ін.), евтектостворюючі добавки можуть входити до складу сучасних багатокомпонентних жароміцних титанових сплавів. Але і в цьому випадку переважають елементи, що мають з титаном найбільш високі температури евтектоїдного перетворення. Наприклад, у разі хрому евтектоїдна реакція відбувається при температурі 607 °C, а у разі вольфраму – при 715 °C. Можна вважати, що сплави, які містять вольфрам, будуть стабільніші та жароміцніші за сплави із хромом.

Оскільки для титанових сплавів вирішальне значення має фазове перетворення у твердому стані, в основу класифікації, що наводиться нижче, покладене розділення всіх легуючих елементів і домішок на три великі групи за їх впливом на температуру поліморфного перетворення титану. Враховується також характер твердих розчинів (включення або заміщення), що утворюються, евтектоїдного перетворення (мартенситний або ізотермічний) та існування металідних фаз.

Легуючі елементи можуть підвищувати, або знижувати температуру поліморфного перетворення титану або ж мало впливати на неї.

Шляхи підвищення жароміцності та ресурсу.

Підвищення жароміцності та ресурсу деталей двигунів – одна з найважливіших проблем, для успішного вирішення якої необхідне постійне підвищення жароміцності сплавів, поліпшення їх якості та удосконалення технології виготовлення деталей. Для підвищення ресурсу необхідно знати величини тривалої міцності, повзучості та

втомні матеріалів для відповідних робочих температур і терміну їх служби.

З часом, як відомо, міцність деталей, що працюють під навантаженням при підвищених температурах, знижується, а отже, знижується і запас міцності деталей. Чим вища температура експлуатації деталей, тим швидше зменшується тривала міцність, а отже, і запас міцності. Збільшення ресурсу означає і збільшення числа запусків і зупинок. Тому при виборі матеріалів необхідно знати їх тривалу міцність і втому при циклічному навантаженні. На ресурс також сильно впливає технологія виготовлення деталей, наприклад, наявність залишкових розтягуючих напружень може знижувати втому міцність у 2–3 рази.

Поліпшення методів термічної та механічної обробки, що дозволяє отримувати деталі з мінімальними залишковими напруженнями, є важливим чинником у підвищенні їх ресурсу. Фретінг-корозія, що виникає при механічному терті, значно знижує втому міцність, тому розробляються методи підвищення фрикційних властивостей, ресурсу і надійності (металізація, мастила типу ВАП тощо).

При використанні методів поверхневого зміцнення (наклепання), що створюють у поверхневому шарі напруження стискування і збільшують твердість, підвищуються міцність і довговічність деталей, особливо їх втомна міцність. Титанові сплави для деталей компресорів почали застосовуватися у вітчизняній практиці з 1957 р. в невеликій кількості, головним чином, на ТРД військового призначення, де потрібно було забезпечити надійну роботу деталей з ресурсом 100–200 год.

За останні роки збільшився об'єм вживання титанових сплавів у компресорах авіадвигунів цивільних літаків тривалого ресурсу. При цьому було потрібно забезпечення надійної роботи деталей протягом 2000 год. і більше.

Збільшення ресурсу деталей з титанових сплавів досягається шляхом:

- а) підвищення чистоти металу, тобто зниження у сплавах вмісту домішок;
- б) поліпшення технології виготовлення напівфабрикатів для здобуття одноріднішої структури;

- в) вживання зміцнюючих режимів термічної або термомеханічної обробки деталей;
- г) вибір раціонального легування при розробці нових жароміцніших сплавів;
- д) використання стабілізуючого відпалу деталей;
- е) поверхневого зміцнення деталей.

2.8.2. Підвищення чистоти сплавів

Через збільшення ресурсу деталей з титанових сплавів підвищуються вимоги до якості напівфабрикатів, зокрема, до чистоти металу відносно домішок. Одна з найбільш шкідливих домішок у титанових сплавах – кисень, оскільки підвищений вміст його може призвести до окрихчування. Найбільш яскравий негативний вплив кисню виявляється при вивченні термічної стабільності титанових сплавів: чим вищий вміст кисню в сплаві, тим швидше і при нижчій температурі спостерігається окрихчування.

Деяка втрата міцності за рахунок зниження шкідливих домішок у титані з успіхом компенсується підвищенням у сплавах вмісту легуючих елементів. Додаткове легування сплаву ВТ3-1 (через підвищення чистоти губчастого титану) дозволило значно підвищити характеристики жароміцності сплаву після ізотермічного відпалу: межа тривалої 100-год міцності при 400 °С підвищилася з 60 до 78 МПа і межа повзучості з 30 до 50 МПа, а при 450 °С на 15 і 65 %, відповідно. При цьому забезпечено підвищення термічної стабільності сплаву.

У даний час при виплавці сплавів ВТ3-1, ВТ8, ВТ9, ВТ18 тощо застосовується титанова губка марок ТГ-100, ТГ-105, в той час як раніше для цієї мети використовувалася губка ТГ-155-170. Через це вміст домішок значно знизився, а саме: кисню в 2,5 разу, заліза в 3–3,5 разів, кремнію, вуглецю, азоту в 2 рази. Можна передбачити, що при подальшому підвищенні якості губки її твердість, за Брінеллем, найближчим часом досягне 80–90 МПа.

Було встановлено, що для підвищення термічної стабільності вказаних сплавів при робочих температурах і ресурсі 2000 год. і більш вміст кисню не повинен перевищувати 0,15 % у сплаві ВТ3-1 і 0,12 % – у сплавах ВТ8, ВТ9, ВТ18.

Отримання оптимальної мікроструктури. Як відомо, структура титанових сплавів формується в процесі гарячої деформації та, на відміну від сталі, тип структури не зазнає суттєвих змін у процесі термічної обробки. Через це особлива увага має бути приділена схемам і режимам деформації, що забезпечують здобуття необхідної структури у напівфабрикатах. Встановлено, що мікроструктури рівноосного типу (І тип) і типу плетіння (ІІ тип) корзини мають безперечну перевагу перед структурою голчаного типу (ІІІ тип) за термічною стабільністю і втомною міцністю. Проте за характеристиками жароміцності мікроструктура І типу поступається мікроструктурам ІІ і ІІІ типів. Тому, залежно від призначення напівфабрикату, обумовлюється той або інший тип структури, що забезпечує оптимальне поєднання всього комплексу властивостей для необхідного ресурсу роботи деталей.

2.8.3. Підвищення міцності титанових сплавів

Оскільки двофазні ($\alpha + \beta$)-титанові сплави можуть зміцнюватися термічною обробкою, є можливість додатково підвищити їх міцність. Оптимальними режимами зміцнюючої термічної обробки із врахуванням ресурсу 2000 год. є:

- для сплаву ВТ3-1 гарт у воді з температурою 850–880 °С і подальше старіння при 550 °С протягом 5 год. з охолодженням на повітрі;

- для сплаву ВТ8 – гарт у воді з температурою 920 °С і подальше старіння при 550 °С протягом 6 год. з охолодженням на повітрі;

- для сплаву ВТ9 гарт водою з температурою 925 °С і подальше старіння при 570 °С протягом 2 год. і охолодження на повітрі.

Були проведені дослідження впливу зміцнюючої термічної обробки на механічні властивості та структуру сплаву ВТ3-1 при температурах 300, 400, 450 °С для сплаву ВТ8 за 100, 500 і 2000 год., а також на термічну стабільність після витримки до 2000 год.

Ефект зміцнення від термічної обробки при короткочасних випробуваннях сплаву ВТ3-1 зберігається до 500 °С і складає 25–30 %, у порівнянні з ізотермічним відпалом, а при 600 °С межа міц-

ності загартованого і застареного матеріалу дорівнює межі міцності матеріалу, що відпалюється.

Застосування зміцнюючого режиму термічної обробки також підвищує і межі тривалої міцності за 100 год. на 30 % при 300 °С, на 25 % при 400 °С і 15 % при 450 °С.

Із збільшенням ресурсу від 100 до 2000 год. тривала міцність при 300 °С майже не змінюється як після ізотермічного відпалу, так і після гарту і старіння. При 400 °С загартований і застарений матеріал зменшує міцність більшою мірою, ніж той, що відпалюється. Проте абсолютне значення тривалої міцності за 2000 год. у загартованих і застарених зразках вище, ніж в тих, що відпалюються. Найрізкіше знижується тривала міцність при 450 °С, і при випробуванні протягом 2000 год. Переваг від термічного зміцнення не залишається.

Аналогічна картина спостерігається і при випробуванні сплаву на повзучість. Після зміцнюючої термічної обробки межа повзучості при 300 °С вища на 30 % і при 400 °С – на 20 %, а при 450 °С навіть нижча, ніж у матеріалі, що відпалюється.

Також підвищується витривалість гладких зразків при 20 і 400 °С на 15–20 %. При цьому після гарту і старіння відзначена велика вібраційна чутливість до надрізу. Після тривалої витримки (до 30000 год.) при 400 °С і випробування зразків при 20 °С пластичні властивості сплаву в стані, що відпалює, зберігаються на рівні вихідного матеріалу. У сплаві, підданого зміцнюючій термічній обробці, дещо знижуються поперечне звуження і ударна в'язкість, проте абсолютні значення після 30000 годин витримки залишаються досить високими. З підвищенням температури витримки до 450 °С знижується пластичність сплаву в зміцненому стані після 20000 год. витримки, поперечне звуження спадає з 25 до 15 %. Зразки, витримані 30000 год. при 400 °С і випробувані при тій же температурі, мають вищі значення міцності, у порівнянні з вихідним станом (до нагріву) при збереженні пластичності.

За допомогою рентгеноструктурного фазового аналізу і електронного структурного мікродослідження встановлено, що зміцнення при термічній обробці двофазних ($\alpha + \beta$)-сплавів досягається за рахунок утворення при гарті метастабільних α -, $\alpha_{\text{тг}}$ - і $\alpha_{\text{т}}$ -фаз і розпаду їх при подальшому старінні з виділенням дисперсних часток α - і β -фаз.

Встановлено дуже цікаве явище суттєвого підвищення тривалої міцності сплаву ВТ3-1 після попередньої витримки зразків при менших навантаженнях. Так, при напруженнях 80 МПа і температурі 400 °С зразки руйнуються вже при навантаженні, а після попередньої 1500 год. витримки при 400 °С під напруженням 73 МПа вони витримують напруження 80 МПа протягом 2800 год. Це створює передумови для розробки спеціального режиму термічної обробки під напруженням для підвищення тривалої міцності.

Вибір раціонального легування

Для підвищення жароміцності та ресурсу титанових сплавів застосовується легування. При цьому дуже важливо знати, за яких умов і в яких кількостях слід додавати легуючі елементи. Для підвищення ресурсу сплаву ВТ8 при 450–500 °С, коли знімається ефект зміцнення від термічної обробки, було використано додаткове легування його цирконієм (1 %). Легування сплаву ВТ8 цирконієм (1 %), дозволяє значно підвищити його межу повзучості, причому дія добавки цирконію при 500 °С ефективніше, ніж при 450 °С. З введенням 1 % цирконію при 500 °С межа повзучості сплаву ВТ8 за 100 годин збільшується на 70 %, за 500 год. – на 90 % і за 2000 год. на 100 % (з 13 до 26 МПа), а при 450 °С – підвищується на 7 і 27 %, відповідно.

2.8.4. Стабілізуючий відпал

Стабілізуючий відпал широко застосовується для лопаток турбін ГТД з метою зняття напружень, що виникають на поверхні деталей при механічній обробці. Цей відпал проводять на готових деталях при температурах, близьких до експлуатаційних. Аналогічна обробка була випробувана на титанових сплавах, що застосовуються для лопаток компресора. Стабілізуючий відпал проводили у повітряній атмосфері при 550 °С протягом 2 год. і вивчали його вплив на тривалу та втомну міцність сплавів ВТ3-1, ВТ8, ВТ9, і ВТ18. Було встановлено, що стабілізуючий відпал не впливає на властивості сплаву ВТ3-1. Витривалість сплавів ВТ8 і ВТ9 після стабілізуючого відпалу підвищується на 7–15 %; тривала міцність цих сплавів не змінюється. Стабілізуючий відпал сплаву ВТ18 дозволяє підвищити його жароміцність на 7–10 %, при цьому витривалість не змінюється. Те, що стабілізуючий від-

пал не впливає на властивості сплаву BT3-1, можна пояснити стійкістю β -фази унаслідок вживання ізотермічного відпалу. У сплавах BT8 і BT9, що піддаються подвійному відпалу, через меншу стійкість β -фази відбувається продовження старіння сплавів (при стабілізуючому відпалі), що підвищує міцність, а отже, і витривалість. Оскільки механічну обробку лопаток компресорів з титанових сплавів, на фінішних операціях проводять вручну, на поверхні лопаток виникають напруження, різні за знаком і величині. Тому рекомендується всі лопатки піддавати стабілізуючому відпалу. Відпал проводять при температурах 530–600 °С. Стабілізуючий відпал забезпечує підвищення витривалості лопаток з титанових сплавів не менше чим на 10–20 %.

2.8.5. Титанові сплави як броньові матеріали

На сьогодні розроблена ціла гама титанових сплавів, і впродовж багатьох років проводять порівняльну оцінку існуючих титанових сплавів з α -, ($\alpha + \beta$)-, β -структурою з метою вибору оптимального сплаву для протикульової броні. Оцінюється вплив легування і режимів термічної обробки на протикульову стійкість і живучість титанових сплавів [26], а також вплив різних режимів термічної обробки: відпалу, гарт + старіння тощо. Однією з цікавих особливостей є та обставина, що титанові сплави із заданою твердістю, за рахунок легування, мають рівень стійкості вище і схильність до тильних сколів меншу, ніж термічно оброблені на таку ж твердість. Стійкість досягається, в основному, за рахунок легування.

Застосування гарту і зміцнення термічною обробкою призводить до зниження стійкості титанових сплавів і підвищеної схильності до зрізу пробки, що пов'язане з максимальним зміцненням $\alpha + \beta$ титанових сплавів і різким зниженням пластичних властивостей [27].

Оцінка динамічної твердості Hg високоміцних титанових сплавів показала, що Hg у сплаві перевищує рівень сталі 77 – Hg/p 90 і 65 відповідно, що дозволяє розраховувати на максимальний виграш за вагою, у порівнянні зі сталлю.

Проте вивчення особливостей деформації та руйнування титанових сплавів при динамічному навантаженні показало, що титанові сплави більш схильні до високої локалізації пластичної деформації, при цьому відбуваються структурні зміни: двійнювання, наявність білих смуг, можливість фазових перетворень рис. 2.15.

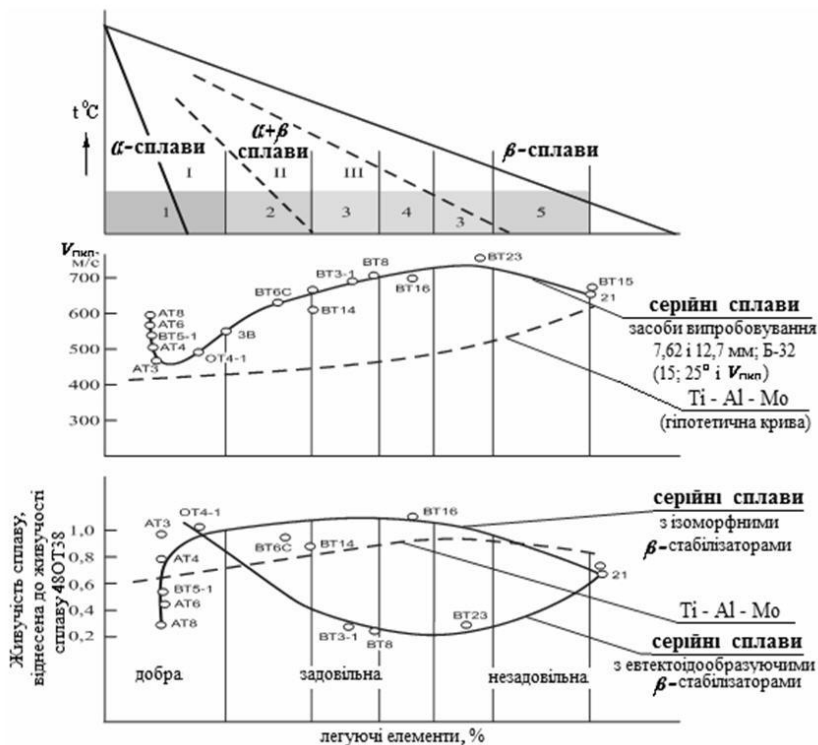


Рис. 2.15. Вплив легування β -стабілізаторами на протикуюльову стійкість і живучість титанових сплавів: I – сплави з низькою стійкістю ($\sigma_B \geq 65 \text{ кг/мм}^2$); II – сплави із середнім рівнем стійкості ($\sigma_B \geq 90 \text{ кг/мм}^2$); III – сплави з високою стійкістю ($\sigma_B \geq 110 \text{ кг/мм}^2$);



Рис. 2.16. Локалізація деформації, утворення тріщин, смуги адіабатичного зсуву

Особливості мікроструктури титанового сплаву в разі впровадження індентора (кулі) зі швидкістю удару ($V_{\text{уд}} \sim 750$ м/с) наведена на зрізі пробки (рис. 2.17).



Рис. 2.17. Зріз пробки на титановому сплаві (1/3 від товщини перешкоди)

У разі впровадження кулі лише на 1/3 від товщини титанового прокату відбувається «зріз пробки», що не дозволяє реалізувати високу динамічну твердість титанової броні (рис. 2.18).

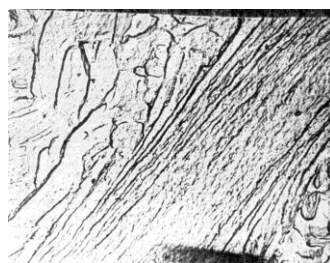


Рис. 2.18. Безструктурна ділянка в зоні удару сплаву ВТ6

Підвищена схильність до зрізу пробки пов'язана із локалізацією деформації, що полягає у полегшенні процесів зсуву по площинах легкого ковзання і двійникування, що визначається кристалографічним механізмом деформації титанових сплавів.

Широка оцінка протиккульової стійкості титанових сплавів різними засобами показала перспективність вживання титанових сплавів для броні як для машин легкої вагової категорії, так і для засобів індивідуального бронезахисту (ІБЗ), оскільки дозволяє знизити вагу виробів на 15–20 % порівняно зі сталевим виконанням, що видно з табл. 2.12 і рис. 2.19.

Таблиця 2.12

Порівняльні характеристики захисних структур бронежилетів із застосуванням титанових сплавів

Роки розроблення	Найменування ДКР індекси БЖ	Маса одиниці площі захисної структури, г/дм ²	
		ППС	ПОС
1980	6Б2	96–152	39
1983–1984	6БЗТМ	306	–
1985–1986	6Б5	96–320	39
	6БЗТМ-01	306	39
	–	–	39
1986–1988	Модернізація БЖ		
	6БЗТМ	306	39
	6БЗТМ-01	306	39
1996–1999	6Б12	549	39

Застосування титану для засобів індивідуального захисту має тривалу історію (таблиця 2.12). Ще у 1971 р. ВАТ «НДІ сталі» був розроблений на користь МВС бронежилет, ЖЗТ71М, що захищає від пістолетних і рушничних куль із зміцненого титанового сплаву ОТ4-О за спеціальною технологією. У 1980 р. був розроблений проти осколковий бронежилет 6Б2. Вимоги захисту від автоматів (АКМ, АК-74 з дистанції 0,25 м) при мінімальній масі зажадало підвищення механічних властивостей титанового сплаву. Найкращою стійкістю володіє сплав ВТ23. Проте підвищення його міцності понад 1000 МПа, наводить до крихкого руйнування, що знижує опірність перешкоді ударній дії. Потрібно було створити гетерогенну титанову броню з лицьовим висо-

котвердим шаром і в'язким тильним, що дозволить уникнути крихких руйнувань.

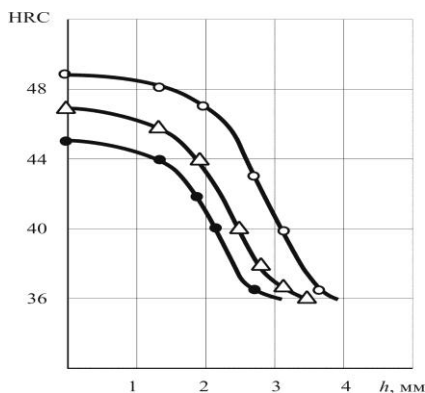


Рис. 2.19. Розподіл твердості HRC по глибині h поверхнево-зміцненого шару пластин сплаву ВТ23 після різних режимів старіння: \circ – 540 °C, 30 хв.; Δ – 570 °C, 30 хв.; \bullet – 600 °C, 30 хв.

У ВАТ «НДІ сталі» спільно з ФТІ АН Білорусі розроблений новий спосіб високочастотного поверхневого гарту тонкостінних титанових елементів (товщ. 6,0–7,0 мм) на глибину 1,5–3 мм. На рис. 2.19 наведений розподіл твердості за глибиною поверхнево-зміцненого шару. Розроблені режими нагріву при формоутворенні об'єму і поверхнево зміцнених елементів, що дозволили підвищити твердість лицьового шару до 47–48 од. HRC, тилу 32–36 од. при задовільній живучості. Вказані розробки дозволили створити модифікації бронежилетів 6БЗТ, 6БЗТ-01, 6Б5 що забезпечують захист 3-го класу в товщині $6,5 \pm 0,2$ мм.

Розробки гетерогенного титану застосовані при створенні бронежилета 6Б12 у прийнятній масі, що забезпечує захист по 5, 5а класам ГОСТ РФ.

Разом із розробкою БЖ з титановими елементами ВАТ «НДІ сталі» по ТТЗ силових структур розробило серію комбінованих бронешоломів: титан + тканино-полімерний підпір із різними масовими і захисними характеристиками (таблиця 2.13), для виготовлення яких у ВАТ «НДІ сталі» спільно з НІАТ ство-

рена унікальна технологія холодного витягу пластичним металом. Завдання зниження маси бронешоломів є надзвичайно актуальним.

У даний час для виготовлення титанових шоломів методом витягу пластичним металом застосовуються титанові сплави з міцністю не більше 65 кг/мм^2 . Аби отримати велику протикульову стійкість, необхідно підвищити твердість титанового сплаву, з одного боку, і пластичність, з іншого.

Таблиця 2.13

Бронешоломи 2-го класу захисту (ГОСТ Р 50744-95)

Модель	Виробник	Особливості конструкції	Маса, кг	Площа, дм^2
1. Шолом для спец-підрозділів (із забралом і броне-склом) 6Б6-3 «Алтин».	ВАТ «НДІ стали»	Титан + тканино-полімерний підпір	3,8 + 0,1 із забралом і броне-склом	13,5
2. Шолом для спец-підрозділів (із забралом і броне-склом) «Маска»	НДІ спецтехніка МВС	Броньова сталь	4,5 + 0,1 із забралом і броне-склом	
3. Шолом для спец-підрозділів (із забралом і броне-склом) перспективний	ВАТ «НДІ стали»	Алюміній + тканино-полімерний підпір	3,5 + 0,1 із забралом і броне-склом	13,5
4. Шолом для спец-підрозділів (із забралом і бронесклом) «ТІГ»	«ТІГ» Швейцарія	Титан	3,8+0,1 із забралом і бронесклом	13
5. Шолом для спец-підрозділів «Ulbrichts»	«Ulbrichts» Австрія	Титан	2,3 + 0,2 без забрала і скла	13
6. Шолом «Урал»	ВАТ «НДІ стали»	Високоміцний титановий сплав	2,3 + 0,2 без забрала і скла	13

Заміна титанового сплаву з $\sigma_B \sim 65 \text{ кг/мм}^2$ на високоміцний β -сплав з $\sigma_B > 100 \text{ кг/мм}^2$ з високою пластичністю не менше 30 % дозволяє збільшити загальну енергоємність комбінованої перешкоди і забезпечити значний деформований об'єм.

ВАТ «НДІ сталі» вперше розробив технологію здобуття шолому з високоміцного титанового сплаву, при цьому економія по масі складає 300 г (рис. 2.20). Подальшими шляхами вдосконалення комбінованих шоломів є оптимізація структури лицьового і тильного шарів, режимів, термопластичної деформації, комбінацій різних тканин, з метою зниження маси.



Рис. 2.20. Шоломи з титанового сплаву

Перспективи вживання титанових сплавів пов'язані з комбінацією чинників.

З метою подальшого підвищення балістичних властивостей титану можуть бути використані алюмініди титану, що володіють високим модулем пружності та малою щільністю.

Проведені як за кордоном, так і в Україні роботи із створення економно-легованих титанових сплавів свідчать, що броньові властивості таких сплавів не гірші за стандартний сплав Ti-6Al-4, проте на 20 % дешевше за лист аерокосмічної якості. Це робить вживання титану ширшим як для захисту від бронебійних куль, так і снарядів БПС із подовженим і вольфрамовим осердям, оскільки титан на

60 % ефективніший, у порівнянні з рівновагою катаною гомогенною сталевую бронєю.

Останнім часом за даними дослідницьких центрів США, активізовані наукові дослідження в області поверхневого зміцнення виробів з алюмінієвих і титанових сплавів з метою створення у поверхневому шарі нанокристалічних структур, з високими характеристиками міцності. Нанометричний шар завтовшки 0,7–1 мм отримано методом ротаційного тертя.

У світі ведуться роботи із створення градієнтних матеріалів із застосуванням аморфних сплавів на основі титану, наноструктурних матеріалів. Нові матеріали на основі нанотехнологій можуть принципово змінити класичну техніку бронювання.

2.9. Вплив границь зерен, їх розміру на механічні властивості матеріалів при різних температурах

Фізико-хімічні властивості полікристалічних матеріалів значно відрізняються від властивостей монокристалів. Ці відмінності обумовлені наявністю кордонів зерен, що відіграють важливу роль у фізичних процесах, які прямо або побічно пов'язані з вільною енергією кордонів зерен (далі міжзеренною енергією). У більшості моделей, що описують властивості полікристалів, енергії кордонів зерен вважаються постійними. Проте експеримент показує, що властивості низько- і високоенергетичних кордонів зерен істотно розрізняються. Альтернативний підхід бере до уваги розподіл величин енергій кордонів зерен і міру зв'язності ансамблів з низькою і високою енергією.

Різні полікристалічні матеріали змочуються певними рідинами уздовж кордонів зерен і потрійних стиків – загальних ліній трьох кордонів зерен. Термодинамічним критерієм міжзеренного змочування є добре відома умова Гіббса-Сміта [24], згідно якій значення вільної міжзеренної енергії $\sigma_{ГЗ}$ для даного кордону зерна (у системі тверде–тверде) повинно перевищувати подвоєне значення вільної міжфазної енергії в системі рідина–тверде тіло:

$$\sigma_{ГЗ} > 2\sigma_{ТЖ}. \quad (2.1)$$

Різні аспекти цього явища, яке можна розглядати як одну з форм прояву ефекту Ребіндера, відображені у ряді класичних робіт [28]. Добре відомо, що міжзеренне змочування є специфічним процесом для окремих систем. У деяких системах воно виявляється дуже сильно (яскравий приклад – рідинометалеве окрихчування [29]), яке в інших не спостерігається взагалі. Проте не існує різкої відмінності між двома класами систем. Ніколи вся мережа міжзеренних кордонів у полікристалі не змочується повністю. Відносне число змочених кордонів залежить від багатьох чинників, таких як текстура, інтенсивність і ознаки залишкових або прикладених напружень, вміст домішок і розмір зразка. Роль цих чинників, як і молекулярний механізм міжзеренного змочування, все ще повністю не зрозумілі. Розподіл величин $\sigma_{ГЗ}$ дозволяє оцінити відносну кількість змочених кордонів зерен (за умови, що середнє значення міжзеренної енергії відоме), і, отже, передбачити топологію їх ансамблю, а саме, міру зв'язності рідкої фази в об'ємі полікристалу. Вочевидь, міра зв'язності рідкої фази при міжзеренному змочуванні визначає транспортні, механічні та реологічні властивості системи. Аналіз властивостей матеріалів, в яких зв'язність компонентів визначає їх об'ємну поведінку, може бути проведений за допомогою апарату теорії перколювання. Зіставлення такого роду передбачень з результатами експериментів може виявити механізм міжзеренного змочування, зокрема, встановити зв'язок із значеннями міжфазних енергій.

Численні дослідження міжзеренного змочування були проведені на металевих системах [28]. Системи різної природи (метали і сплави, іонні та молекулярні кристали, мінерали і гірські породи) вивчаються й досі [29] у співдружності з декількома дослідницькими центрами у Франції: Лабораторією механіки поверхні Вищої національної школи мистецтв і ремесел в м. Екс-ан-Прованс, Інститутом молекулярної хімії та матеріалів в Орсе, а також Лабораторією термодинаміки і фізико-хімічної металургії в Політехнічному інституті і Університетом Ж. Фур'є в Греноблі [28]. Метою цього дослідження є експериментальне підтвердження можливості додавання теорії перколювання для опису змочування внутрішніх поверхонь в полікристалах, переважно, в системах на основі цинку.

2.9.1. Методика експерименту і приготування зразків

Як вихідний матеріал для приготування зразків використовувався цинк фірми PROLABO у голках чистотою 99,999 %. На першому етапі проводилося холодне плющення хімічно чистого Zn на сталевих валках до товщини 600 або 1500 мкм (тип I) або 80 мкм (тип II). Потім зразки типа II обробляли 10 %-ним розчином HNO_3 або 70 %-ним розчином HClO_4 , доводячи їх до товщини 60 мкм.

Рекристалізацію проводили у вакуумі протягом 30 годин при температурі 350 °C з подальшим охолодженням (швидкість охолодження менше 10 град/хв) до кімнатної температури. Середній розмір зерна, визначений за допомогою оптичного мікроскопа LeitzAristomet, склав 150 мкм.

Обробка поверхні. При дослідженнях методом дифракції розсіяних електронів пред'являються особливо високі вимоги до якості поверхні, тому зразки додатково піддавали хімічній поліровці в 10 % розчині HNO_3 (10 с) і електрохімічній поліровці на апараті POLECTROL фірми STRUERS розчином наступного складу: 110 г NACNS, 800 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 80 мл бутиленгліколю, 70 мл води (напруга 45 V, струм 4–5 A, час поліровки 25 с). Контроль якості поверхні на механічному профілометрі SURFASCAN показав, що поверхня досить рівна (шорсткість $R_z = 0,45\text{--}0,69$ мкм і $R_{\text{max}} = 1,57\text{--}2,62$ мкм). При електрохімічній поліровці тонких зразків великий ризик деформації, тому зразки для дослідження впливу галію електрохімічній поліровці не піддавалися.

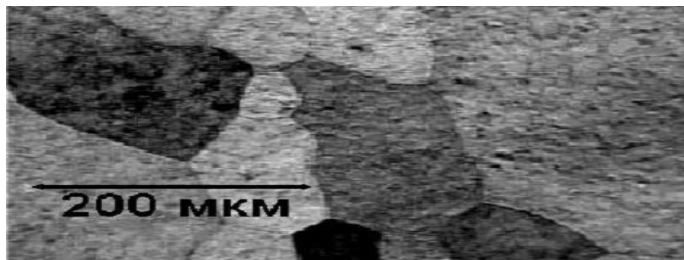


Рис. 2.21. Мікрофотографія ділянки поверхні полікристалу цинку серії II після травлення соляною кислотою

Травлення кордонів зерен здійснювали концентрованою соляною кислотою протягом 1 с, після подальшого промивання холодною водою кордони зерен ставали виразно видимими (рис. 2.21).

2.9.2. Статистика змочування міжзеренних кордонів у системі Zn–Ga

Згідно моделі, що розвивається в даній роботі, доля змочених кордонів зерен і міра зв'язності мережі, утвореної такими кордонами, визначається величинами міжфазної енергії та параметрами розподілу величин міжзеренних енергій. У літературі можна знайти величини міжфазних енергій для деяких систем, проте практично не існує даних про параметри розподілу міжзеренних енергій.

Розрахунок параметрів розподілу енергії кордонів зерен

Для оцінки параметрів енергетичного спектру кордонів зерен використовувалася методика, запропонована раніше в роботах Д.А. Крилова і В.Ю. Траськина [28], заснована на вимірюваннях двограних кутів α у потрійних стиках зерен. Визначення відносної ширини гауссиани w (відношення стандартного відхилення Δ до математичного очікування – середнього значення енергії кордонів зерен $\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$) засноване на використанні формули

$$w = \omega\pi \sqrt{2}/3 \quad (2.2)$$

або, для точніших обчислень

$$\begin{aligned} Y &= (1/2 w^2)X - \ln \sqrt{2/\pi w^2}, \\ X &= (1 - \lambda)^2 = (1 + \lambda)^2, \\ Y &= \ln[\psi(\lambda)(1 + \lambda^2)^{1.5}/1 + \lambda]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

де w – відносна ширина розподілу двограних кутів; $\lambda = \sin \alpha_i / \sin \alpha_j = \sigma_i / \sigma_j$, ($\alpha_i > \alpha_j$) для кутів у межах одного потрійного стику; $\psi(\lambda)$ – функція розподілу λ . Графік залежності $Y(X)$ дозволяє знайти відносну ширину енергетичного спектру кордонів зерен двічі – за нахилом прямої та за відрізком, що відсікається нею на осі ординат. Слід мати на увазі, що рівняння (2) і (3) дають точні результати для випадків, коли можна використовувати відоме рівняння Херрінга в його спрощеній

формі (без врахування торсіонних членів) $\sigma_i / \sin \alpha_i = \text{const}$ (σ_i і α_i – енергія кордону і кут, що протилежить їй, відповідно).

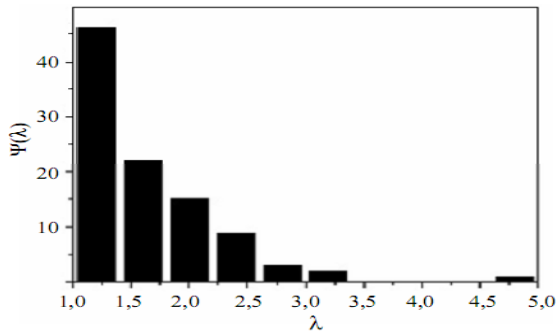


Рис. 2.22. Функція розподілу $\psi(\lambda)$ від λ для зразка типу I

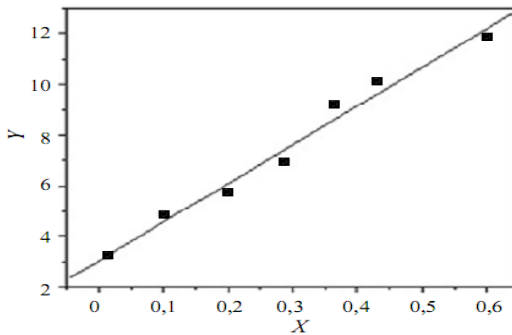


Рис.2.23. Залежність $Y(X)$ в координатах рівняння (2.3) для крупнокристалічного цинку

На рис. 2.22 і 2.23 наведені типовий розподіл значень λ і залежність $Y(X)$ для великокристалічного цинку, що добре відпалюється.

2.9.3. Вплив кута розорієнтованості зерен на вірогідність змочування міжзеренного кордону

Відомо, що енергія кордону зерна, значною мірою, визначається кутом розорієнтованості сусідніх зерен. Дана частина роботи

присвячена з'ясуванню зв'язку між мірою розорієнтованості сусідніх зерен і проникністю кордону.

Для дослідження були підготовлені 3 зразки полікристалічного цинку товщиною 1500 мкм. Поверхня кожного з них була досліджена за допомогою оптичної мікроскопії, були отримані детальні карти кордонів зерен і вибрані області для дослідження. Для отримання характеристик текстур зразків використовувався метод аналізу дифракційних картин розсіяних електронів (EBSD) з використанням Кікучи-ліній. Розділення методу складає 200 нм, точність визначення орієнтації 1° . Робота проводилася на скануючому електронному мікроскопі ZEISS типа DSM-940 з використанням пакету програм автоматичного аналізу ліній Кікучи, що дозволяє проводити визначення орієнтації в одній точці за ~ 2 с. Автоматичне визначення кристалографічної орієнтації на поверхні проводилося з кроком 10 мкм, у кожному експерименті використовувалася область 200×200 кроків, час сканування складав близько 20 годин. Взаємна орієнтація зерен визначалася як поворот, який переводить кристалографічну систему координат зерна 1 в кристалографічну систему координат зерна 2. У гексагональній сингонії 12 операцій симетрії визначають 12 еквівалентних матриць повороту, з яких, зазвичай, обирають ту, яка відноситься до найменшого кута повороту (лежачому для гексагональної сингонії в інтервалі від 0 до 93°). Поверхню зразків загальною площею 9 мм^2 досліджували за допомогою методу EBSD і для кожного кордону був визначений відповідний кут розорієнтування Θ .

Потім досліджені зразки змочували по всьому периметру розплавом галію (заздалегідь насиченим цинком) і термостатували при 40°C протягом 72 год. для досягнення повного змочування всіх проникних кордонів. Розмір зерна був, як правило, менше товщини зразка, тобто зразок можна було вважати тривимірним полікристалом. Просочені зразки охолоджували до повного твердіння розплаву і досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа з рентгенівським мікроаналізатором JSM 6400 (прискорююча напруга 20 кВ). Ідентифікація проводилася по смузі $K\alpha$ для Ga, 9,246 кВ. Встановлено, що розплав концентрується на певних кордонах зерен, не розтікаючись по поверхні зразка.

Зіставлення карт розподілу галію по кордонах зерен з кутами розорієнтування відповідних кордонів представлено на рис. 2.24 і

2.25. З малюнків виходить, що із зростанням кута розорієнтування зерен збільшується вірогідність змочування кордону, що розділяє їх. «Сухими» залишаються лише слабо розорієнтовані кордони.

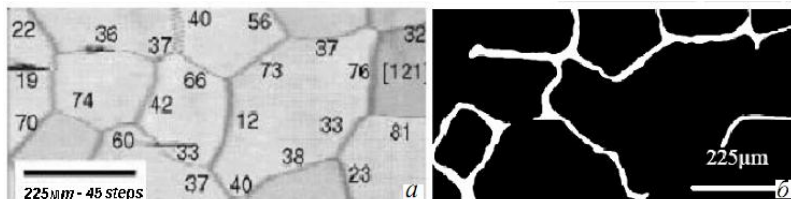


Рис. 2.24. Ділянка поверхні полікристала цинку (типу I) з прошарками галію: *a* – кути розорієнтування; *б* – розподіл галію по кордонах зерен

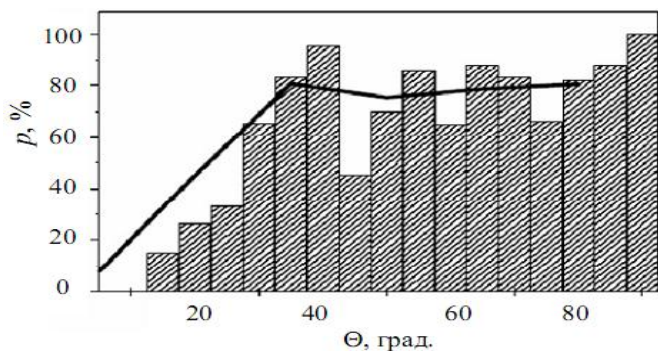


Рис. 2.25. Доля p кордонів зерен у полікристалі цинку, просочених галієм, у залежності від кута розорієнтування Θ сусідніх зерен. Розрахунок виконаний за результатами вимірювання 288 границь зерен

2.9.4. Змочування різних елементів структури полікристалів

Критерії перколювань і шляхів змочування. У моделі використані наступні припущення.

1. Береться до уваги лише анізотропія $\sigma_{ГЗ}$, викликана відмінністю розорієнтування сусідніх зерен, тоді як міжфазна енергія кордонів рідина–тверде тіло $\sigma_{ТЖ}$ вважається незалежною від орієнтації.

2. Кожна індивідуальна площина багатокутного кордону між зернами передбачається повністю і рівномірно або змоченою, або не змоченою, причому в другому випадку питання про змочування країв і вершин залишається відкритим.

У полікристалічному матеріалі можна виділити 3 типи контактів між зернами: плоский кордон між двома зернами, а також потрійний (ребро) і четвертий (вершина) стики.

Умови змочування кожного з елементів можна представити таким чином.

Змочування кордону зерен визначається умовою Гіббса-Сміта (рівняння 2.1). Аналогічна умова була отримана для змочування ребер і вершин поліедричних зерен, що є ділянками контакту відповідно три або шести міжзеренних кордонів із різними значеннями вільної енергії [29]. «Характеристична вільна енергія» ребра пов'язана з вільними енергіями контактуючих кордонів зерен σ_{ijk} таким чином:

$$\sigma^*(P) \equiv (\sigma_i \sigma_j \sigma_k) / \sqrt{2\sigma_i^2 \sigma_j^2 + 2\sigma_i^2 \sigma_k^2 + 2\sigma_j^2 \sigma_k^2 - \sigma_i^4 - \sigma_j^4 - \sigma_k^4} \quad (2.4)$$

В разі вершини вираз набирає досить громіздкого вигляду:

$$\sigma^* B \equiv \left[\sum_{i \neq j \neq k \neq l} \sigma_{ij}^4 \sigma_{kl}^4 - \sum_{i \neq j \neq k \neq l} 2\sigma_{ij}^2 \sigma_{kl}^2 \sigma_{ik}^2 \sigma_{jl}^2 / \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \sigma_{ij}^2 \sigma_{kl}^2 \times \right. \\ \left. \times (\sigma_{ij}^2 + \sigma_{kl}^2 - \sigma_{ik}^2 - \sigma_{jl}^2 - \sigma_{jk}^2 - \sigma_{il}^2) + \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \sigma_{ij}^2 \sigma_{ik}^2 \sigma_{jk}^2 \right]^{1/2} \quad (2.5)$$

тут σ_{ij} означає енергію кордону, облямованого потрійними стиками i та j . Ці вирази дозволяють нам сформулювати універсальну умову змочування кордонів зерен, ребер (Р) і вершин (В):

$$\sigma_{ГЗ}^* \text{ або } P \text{ або } B > 2\sigma_{ТЖ} \quad (2.6)$$

Проведений аналіз показує, що для будь-яких чотирьох контактуючих зерен виконується система нерівностей

$$\sigma_B^* \geq \sigma_P^* \geq \sigma_{ГЗ}^* \quad (2.7)$$

Це призводить до важливого висновку: змочені площини кордону зерен завжди оточені змоченими вершинами і ребрами, а змочене ребро завжди зв'язує дві змочені вершини.

Вірогідність змочування різних елементів структури полікристалів. У адекватній моделі полікристалічного ансамблю повинен братися до уваги неминучий розкид $\sigma_{ГЗ}$ у реальному полікристалі. Як сказано вище, параметри, що характеризують цей розкид (ширина і форма кривої розподілу енергій), визначаються експериментально при дослідженні мікроструктури полікристала на основі розподілу двограних кутів між площинами кордонів зерен у потрібних стиках. Отримувані таким чином параметри енергетичного спектру використовуються для знаходження вірогідності високоенергетичних або низькоенергетичних кордонів зерен і для оцінки вірогідності їх змочування. Аналогічний підхід може застосовуватися і для знаходження вірогідності змочування інших структурних елементів: ребер і вершин.

Якщо відомий спектр енергій $\sigma_{ГЗ}$ між зернами, то вірогідність змочування площини кордону зерна може бути легко обчислена як відносна доля високоенергетичних кордонів зерен, що задовольняють умові змочування (2.6), тобто як площа під кривою розподілу $\sigma_{ГЗ}$ правіше за значення $2\sigma_{ТЖ}$. І навпаки, прямий підрахунок долі змочених кордонів дозволяє при відомій формі розподілу міжзеренних енергій оцінити значення $\sigma_{ТЖ}$.

Статистика «характеристичних вільних енергій» ребер σ_r може бути отримана розіграшем наборів, що повторюється, з трьох значень $\sigma_{ГЗ}$, обраних випадковим чином відповідно до функції їх розподілу та їх перерахунку по рівнянню (2.4).

Подібна процедура може бути використана для здобуття енергетичного спектру вершин зерен (рівняння 2.5) і оцінки вірогідності їх змочування.

На рис. 2.26 наведені енергетичні спектри структурних елементів полікристала, обчислені для розподілів $\sigma_{ГЗ}$ з двома різними значеннями відносної ширини спектру: $w_{ГЗ} = 0,33$ і $w_{ГЗ} = 0,133$. Використано відносні одиниці $\sigma^*/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$, де $\langle\sigma_{ГЗ}\rangle$ – середнє значення енергії між зернами, що відповідає максимуму на кривій розподілу $\sigma_{ГЗ}$. Можна показати, що розподіли енергій σ_r і σ_v , отримані комбінуванням нормально розподілених значень $\sigma_{ГЗ}$, також є нормальними. З рисунку видно, що відносна кількість змочених вершин і ре-

бер завжди більше кількості змочених площин, відповідно з нерівності (2.7). Наприклад, якщо просочене 25 % кордонів зерен, то для випадку широкого розподілу виявляються просоченими 60 % ребер і 84 % вершин, а для вузького розподілу – відповідно 83 % і 99 %. Відносна важливість обох типів змочених елементів для зв'язності рідкої фази обговорюватиметься в наступному розділі.

Використання моделі перколювання для опису зв'язності рідкої фази. Міра зв'язності рідкої фази при змочуванні між зернами визначає транспортні, механічні та реологічні властивості системи. Аналіз властивостей матеріалів, в яких зв'язність компонентів визначає їх об'ємну поведінку, може бути проведений за допомогою апарату теорії перколювання [28].

У рамках запропонованої моделі кожна площа, ребро або вершина кордону зерна може розглядатися як елемент класичної задачі перколювання вузлів або зв'язків. Кожен кордон (ребро, вершина) може бути проникний (задовольняти умові змочування) із вірогідністю p або непроникний з вірогідністю $(1 - p)$. Згідно представленням теорії перколювання, існує критична концентрація проникних елементів p_c (поріг перколювання), вище за яку ($p > p_c$) їх зв'язна мережа пронизує зразок безкінечного розміру, тоді як нижче за цю величину ($p < p_c$) такої мережі не існує.

Величина порогу перколювання для полікристалічного ансамблю визначається лише топологічними особливостями полікристалу, а саме координаційним числом Z даного елемента.

Згідно з існуючими експериментальними даними, середнє число n сторін багатокутного кордону зерна перебуває в межах $4,5 \div 6$. З урахуванням того, що кожна площа кордону зерна контактує з двома іншими по одному ребру і ще з однією через кожен з вершин, координаційне число контакту двох площин може бути виражене як $Z = 2n = 9 \div 12$, якщо зв'язність, в основному, визначається контактом через ребра, або $Z = 3n = 13,5 \div 18$, якщо можлива зв'язність через вершини. Ми розглядаємо наше завдання як завдання вузлів. Монотонний характер убуття p_c для регулярних кристалографічних решіток із зростанням Z дозволив визначити, що у нашому випадку поріг може змінюватися в межах $0,14 \div 0,18$ (або навіть $0,20 \div 0,24$, якщо нехтувати зв'язністю через вершини).

За відомими параметрами спектру енергій між зернами можна визначити критичне значення відносної міжфазної енергії рідина–тверде тіло $\sigma_{\text{TЖ}} \text{crit}/\langle\sigma_{\text{ГЗ}}\rangle$, нижче за яке доля проникних площин перевищує величину p_c , і виникає зв'язна мережа змочених площин. Ця величина складає $0,65 \div 0,68$ для широкої гауссіани і $0,56 \div 0,57$ для вузької в даних межах ширини (рис. 2.26).

Особливий випадок представляє полікристалічна фольга, зерна в якій проходять через всю її товщину. Тут можлива лише зв'язність через ребра. Незважаючи на нерегулярний характер розподілу форми зерен, у середньому в двовимірному полікристалі вони мають гексагональну форму. Тому кожне ребро зручно ототожити із зв'язком на стільникових решітках ($Z = 3$), тобто сформулювати задачу як завдання зв'язків на стільникових решітках ($p_c = 0,653$). Нерегулярний характер ґрат, зазвичай, не сильно змінює величину порогу. Легко бачити, що рідина поширюватиметься нескінченно в такій квазидвовимірній сітці за умови, що $\sigma_{\text{TЖ}}/\langle\sigma_{\text{ГЗ}}\rangle \geq \alpha$ при значеннях α , близьких до 0,5, практично при будь-якій ширині спектру $\sigma_{\text{ГЗ}}$.

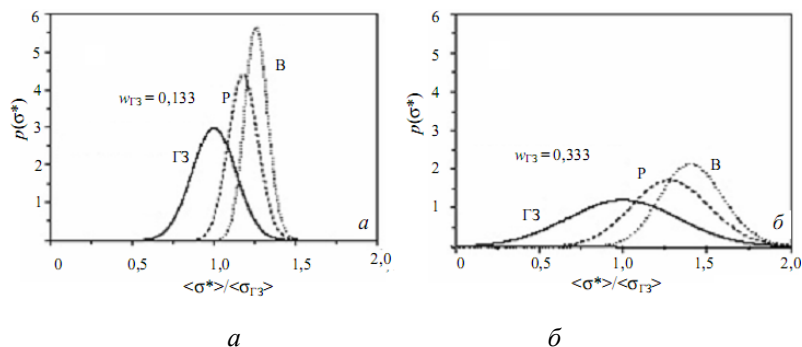


Рис. 2.26. Розподіл характеристичних енергій границь зерен (ГЗ), ребер (Р) і вершин (В) для вузького (а) та широкого (б) спектрів енергій між зернами

Сітка ребер є добре визначеним завданням зв'язків на ґратах алмазу із значенням порогу перколювання близьким до 0,39, якщо немає інших шляхів для змочування.

Статистика змочування вершин, вочевидь, менш цікава. Як наголошувалося вище, всі вершини, пов'язані із змоченими ребрами або площинами, також змочені. Що стосується ізольованих «кишень», вони дуже рідкі навіть при невеликих значеннях $w_{ГЗ}$ і не можуть бути зв'язані безпосередньо.

На рис. 2.27 наведені критичні значення відносної міжфазної енергії $\sigma_{ГЗ}^{crit} / \langle \sigma_{ГЗ} \rangle$, розраховані для різних маршрутів міжзеренного змочування і для різних значень ширини розподілу міжзеренних енергій $w_{ГЗ}$.

Чотири зони відповідають чотирьом типам зв'язності змочених елементів. У зоні I утворення будь-якої зв'язної системи рідких включень неможливе. Вірогідність існування ізольованих змочених елементів є вкрай незначна і зменшується при переході від вершин до ребер і площин кордонів зерен. У зоні II полікристал містить зв'язну мережу змочених ребер; окремі змочені площини кордонів не утворюють самостійного безкінечного кластера. У зоні III можливе утворення зв'язної мережі плоских прошарків при контакті через ребра і через вершини. Нарешті, в зоні IV кількість змочених ребер достатня для забезпечення зв'язності системи кордонів зерен, змочених рідиною. Перехід з однієї зони в іншу практично може бути здійснений за рахунок пониження або підвищення міжфазної енергії, наприклад при зміні температури або складу рідкої фази.

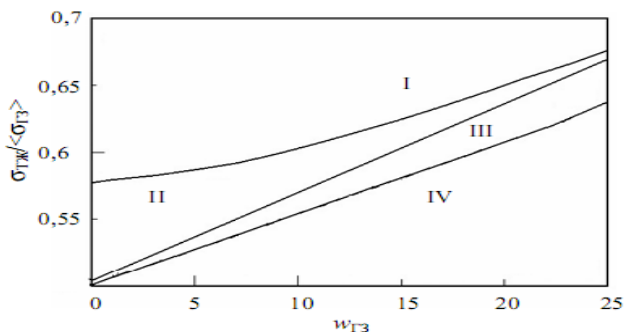


Рис. 2.27. Зв'язок рідинної фази у трьохвимірному кристалі при різних поєднаннях енергетичних параметрів системи

Нижче ми використовуємо представлену схему для опису міжзеренного змочування полікристалічного цинку різними металами.

2.9.5. Система цинк–рідкий метал

Застосовність запропонованої моделі була перевірена на системах полікристалічний цинк–рідкий метал (Ga, In, Sn, Bi). Відповідно до запропонованої схеми, зв'язність змочених структурних елементів у полікристалі визначається величиною енергії між зернами та параметрами енергетичного спектру енергій між зернами.

Спектр енергій між зернами полікристалічного цинку

У літературі наголошується значний розкид як експериментально визначуваних, так і розрахункових величин енергії між зернами цинку. Ті, що повідомляються різними авторами значення знаходяться в інтервалі 150–400 мДж/м² (див., наприклад, огляд [1]). Загальноприйняті для металів оцінки середнього значення енергії між зернами як 1/3 величини поверхневої енергії при температурі 0,8 $T_{пл}$ дають значення близько 280 мДж/м² при 350 °С. Через це експериментальна оцінка середнього значення міжзеренної енергії цинку $\langle \sigma_{ГЗ} \rangle$ 308 мДж/м² при 160 °С, як і температурний коефіцієнт, який приймається рівним 0,4 мДж/м²К, наведені в [2], представляються такими, що заслуговують довіри. Тоді при кімнатній температурі величина $\langle \sigma_{ГЗ} \rangle$ складе близько 365 мДж/м². Отримані розподіли двогранних кутів у потрібних стиках зерен дозволяють з хорошою точністю (коефіцієнт кореляції 0,99) описати за допомогою рівнянь (2.2) і (2.3) розподіл енергій між зернами нормальним законом із шириною розподілу енергетичного спектру $w = 0,30$ для зразків типа І і $w = 0,15$ для зразків типа ІІ.

Топологія рідких включень у полікристалічному цинку

Система цинк–рідкий галій. При змочуванні полікристалічного цинку рідким галієм відносна доля p просочених галієм кордонів для обох типів зразків, визначена за описаною вище методикою складає 60–65 %. Набуте значення p при відомій ширині w розподілу величин $\sigma_{ГЗ}$ дозволяє, згідно із запропонованою вище схемою, визначити величину σ_{Zn-Ga} . Для досліджуваних зразків вона вагається, залежно від значень w , в інтервалі 0,44–0,47 $\langle \sigma_{ГЗ} \rangle$, тобто для значення $\langle \sigma_{ГЗ} \rangle = 365$ мДж/м², міжфазна енергія складає 160–170 мДж/м². При такому значенні міжфазної енергії у тривимірних

зразках повинен утворюватися безкінечний кластер змочених кордонів зерен (зона IV на рис. 2.27), тоді як для двовимірних зразків зона поширення галію уздовж зразка повинна мати кінцеві розміри, оскільки для завдання такої топології (квазіплоскі грати типа стільникового) доля змочених кордонів не перевищує значення порогу. Дійсно, для зразків завтовшки 600 мкм галій завжди проникав по всій довжині, тоді як у тонких зразках (60 мкм) спостерігалася зупинка фронту.

Системи цинк-рідкі Bi, In, Sn. У літературі є вельми обмежене число робіт, присвячених експериментальному визначенню і теоретичному розрахунку значень міжфазних енергій на кордоні цинку з рідкими металами Bi, In, Sn [28]. Слід зазначити, що значення міжфазних енергій, отримані з експериментів по виміру кута біля краю, можуть бути завищені, як із-за наявності забруднень на поверхні цинку, так і внаслідок адсорбції пари більш легкоплавкого компоненту (рис. 2.28).

Подібних похибок немає в методиці вимірів у роботах [28, 29]. Сплави цинку з низьким вмістом другого компонента протягом довгого часу термостатували при температурах, близьких до евтектичних, а потім різко охолоджували. Вимірювали двохгранні кути ϕ у потрібних стиках, що утворюються двома зернами цинку і фазовим включенням другого компоненту. При цьому в роботі [28] розгляда-

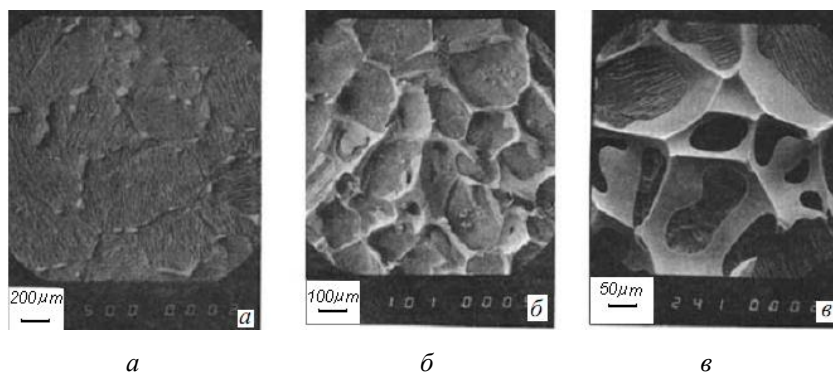


Рис. 2.28. Включення різних металів між зернами у полікристалічному цинку: а – Zn/Bi, відпал при 265 °C, $\sigma_{ГЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle = 0,74$; б – Zn/In, відпал при 222 °C, $\sigma_{ГЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle = 0,57$; в – Zn/Sn, відпал при 288 °C, $\sigma_{ГЖ}/\langle\sigma_{ГЗ}\rangle = 0,53$

ли лише включення рівноважної форми (опуклі у бік рідкої фази). Внутришньозерняні включення не розглядалися. Розрахунок міжфазної енергії проводився за рівнянням:

$$\sigma_{\text{TЖ}}/\sigma_{\text{ГЗ}} = 1/2\cos(\varphi/2) \quad (2.8)$$

Деяке обмеження методу полягає у тому, що виміри можна проводити лише для вершин і потрійних стиків, що містять рідино-металеві включення відповідно до умови змочування (2.6). Таким чином, частина енергетичного спектру, що відповідає низькоенергетичним кордонам, виключена з розгляду, і середнє значення енергії між зернами є завищеним. Отже, вимірювані величини енергії між фазами виявляться заниженими. Проте, коректніші інтервали значень відносної міжфазної енергії $\sigma_{\text{TЖ}}/\langle\sigma_{\text{ГЗ}}\rangle$ можна оцінити, вносячи поправку.

Система Zn/Bi. Обчислене з даних роботи [28] значення міжфазної енергії в цій системі при температурі 350 °С складає $0,61\langle\sigma_{\text{ГЗ}}\rangle$. З урахуванням розрахованої поправки, міжфазна енергія зростає до $0,64\div 0,67\langle\sigma_{\text{ГЗ}}\rangle$ залежно від ширини енергетичного спектру. В такому разі значення $\sigma_{\text{TЖ}}/\langle\sigma_{\text{ГЗ}}\rangle$ лежить в області I (рис. 2.27), і в системі повинні спостерігатися лише ізольовані включення (рис. 2.28), що відповідає спостереженням авторів роботи [29].

Система Zn/In. За даними роботи [28], при температурах 148–360 °С значення міжфазної енергії $\sigma_{\text{TЖ}}/\langle\sigma_{\text{ГЗ}}\rangle$ перебуває в інтервалі $0,5\div 0,56$ (з урахуванням поправки – в інтервалі $0,57\div 0,59$). У будь-якому разі величина відносної міжфазної енергії досягає критичного значення для утворення зв'язної системи рідини, що узгоджується із результатами роботи [28]. Тип провідності (область II, III або IV) визначається відносною напівшириною спектру (рис. 2.28).

Система Zn/Sn. Вплив температури на зв'язність змочених елементів просліджується на системі цинк–олово. При підвищенні температури від 160 до 338 °С величини $\sigma_{\text{TЖ}}/\langle\sigma_{\text{ГЗ}}\rangle$ (з урахуванням поправки) зменшуються від 1,3 до 0,5. Відповідно, спостережувані в роботі [29] рідкі включення в системі поступово еволюціонують від ізольованих змочених ребер і вершин до зв'язної системи плоских прошарків.

Таким чином, підхід перколювання дозволяє по-новому інтерпретувати результати вимірювання двограних кутів на кордо-

ні $T-P-T$ для визначення величин міжфазних енергій, а також може використовуватися для передбачення топології міжзерених рідких включень у полікристалічних системах з відомими значеннями w_{T3} і $\sigma_{TJ}/\langle\sigma_{T3}\rangle$.

Висновки і перспективи

Розроблена методологія опису властивостей полікристалічних матеріалів (механічна міцність, змочуваність) і процесів (масоперенос, дифузія, тощо), що відбуваються в них, на основі статистичного підходу до фізико-хімічних і структурних параметрів внутрішніх поверхонь розділу. Запропонована модель базується на теорії перколювання стосовно ансамблю кордонів між зернами і між фазами. Відповідно до цієї моделі, зв'язність і топологічні характеристики мережі високоенергетичних кордонів зерен та інших елементів структури визначаються співвідношенням між їхньою кількістю в матеріалі, деяким критичним параметром (порогом перколювання) і міжфазною енергією. У додатку до змочування між зернами (у тому числі до утворення рідких включень у сплавах поблизу евтектичної температури) такий підхід дозволяє передбачити макроскопічну проникність матеріалів і структуру.

Контрольні запитання до підрозділів 2.8.–2.9.

1. Чому на основі титану підвищується жаростійкість сплавів і чому гідро- і діоксин титану амфотерні?
2. Пояснити поліморфізм структур титанових сплавів.
3. Яку додаткову властивість отримає титан під час після легування алюмінієм, цирконієм і оловом? Навести відповідні приклади.
4. Які мінімальні вимоги до титану: – межа міцності при 20 °C короточасна і через 100 років; – при 400 °C; – при 500 °C?
5. Як впливають на титанові сплави домішки кисню, азоту, вуглецю, заліза та кремнію?
6. Чому переважна більшість металів утворюють з титаном діаграми стану з евтектоїдним перетворенням?

7. Чому однією з важливих переваг титанових сплавів перед алюмінієвими і магнієвими сплавами є жароміцність, яка у процесі практичного застосування цілком компенсує різницю у щільності (магній 1,8, алюміній 2,7, титан 4,5)?
8. Чому перевага титанових сплавів перед алюмінієвими і магнієвими сплавами особливо різко проявляється за температур вищих від 300 °С?
9. Як відомо з підвищенням температури міцність алюмінієвих і магнієвих сплавів значно знижується. Чому міцність титанових сплавів залишається високою?
10. Чому титанові сплави, які містять вольфрам, стабільніші й жароміцніші від сплавів із хромом?
11. Чому в елементах, що мають із титаном найбільш високі температури евтектоїдного перетворення (наприклад, хром) евтектоїдна реакція проходить за температури 607, а в разі вольфраму – за 715 °С?
12. Чому чим вища температура експлуатації титанових деталей, тим швидше зменшується тривала міцність, а отже, і запас міцності?
13. Чому для збільшення ресурсу обладнання, обираючи титанові матеріали необхідно знати їх тривалу міцність і втому під час циклічного навантаження?
14. Чому на ресурс істотно впливає технологія виготовлення деталей, наприклад, наявність залишкового розтягуючого напруження може знижувати втомну міцність у 2–3 рази?
15. Чому поліпшення методів термічної й механічної обробки, яка дозволяє отримувати деталі з мінімальними залишковими напруженнями, є важливим чинником у підвищенні ресурсу деталей?
16. Чому фретинг-корозія, яка виникає у процесі механічного тертя, значно знижує втомну міцність? У зв'язку з цим, як розробляють методи підвищення фрикційних властивостей, ресурсу і надійності: металізацію, використання мастила типу ВАП і ін.?
17. Чому у разі використання методів поверхневого зміцнення (наклепання), що створюють у поверхневому шарі напруження стискування і збільшують твердість, підвищуються міцність і довговічність деталей, особливо їх втомна міцність?

18. Чому титанові сплави для деталей компресорів почали застосовувати у вітчизняній практиці лише з 1957 р. і у невеликій кількості, головним чином, на ТРД військового призначення, де потрібно було забезпечити надійну роботу деталей з ресурсом 100–200 год.?
19. Чому збільшився обсяг застосування титанових сплавів у компресорах авіадвигунів цивільних літаків тривалого ресурсу із забезпеченням надійності роботи деталей протягом 2000 год. і більше?
20. Чому збільшення ресурсу деталей з титанових сплавів досягається за рахунок:
 - а) підвищення чистоти металу, тобто зниження у сплавах вмісту домішок;
 - б) поліпшення технології виготовлення заготовок для отримання одноріднішої структури;
 - в) використання зміцнювальних режимів термічної або термо-механічної обробки деталей;
 - г) вибору раціонального легування під час розроблення нових жароміцніших сплавів;
 - д) використання стабілізуючого відпалу деталей;
 - е) поверхневого зміцнення деталей?
21. Чому однією з найбільш шкідливих домішок у титанових сплавах є кисень?
22. Чому підвищений вміст кисню призводить до окрихчування?
23. Чому, чим вищий вміст кисню в титанових сплавах, тим швидше відбувається окрихчування і за нижчої температури?
24. Чому виплавляючи титанові сплави ВТ3-1, ВТ8, ВТ9, ВТ18 тощо, застосовують титанову губку марок ТГ-100, ТГ-105, тоді як раніше використовували губку ТГ-155-170?
25. Як знизити вміст домішок у титанових сплавах: кисню – у 2,5 разу; заліза – у 3–3,5 разу; кремнію, вуглецю, азоту – у 2 рази?
26. Чому мікроструктури рівноосьового типу (I) і типу плетіння (II) кошика мають безперечну перевагу перед структурою голчастого типу (III) за термічною стабільністю і втомною міцністю, а за характеристиками жароміцності мікроструктура I типу поступається мікроструктурам II і III типів?
27. Як підвищити міцність титанових сплавів термічною обробкою двофазних ($\alpha + \beta$)-титанових сплавів?

28. Чому оптимальними режимами зміцнювальної термічної обробки з урахуванням ресурсу 2000 год. є для сплаву ВТ3-1 загартування у воді за температури 850–880 °С і подальше старіння за 550 °С протягом 5 год. з охолодженням на повітрі?
29. Чому зміцнювальною термічною обробкою для сплаву ВТ8 є гарт у воді за температури 920 °С і подальше старіння за 550 °С протягом 6 год. з охолодженням на повітрі?
30. Чому зміцнювальною термічною обробкою для сплаву ВТ9 є гарт водою за температури 925 °С і подальше старіння за 570 °С протягом 2 год. і охолодженням на повітрі?
31. Чому ефект зміцнення від термічної обробки після короточасних випробувань сплаву ВТ3-1 зберігається до 500 °С і становить 25–30 % порівняно з ізотермічним відпалом, а за 600 °С межа міцності загартованого і зістареного матеріалу дорівнює межі міцності відпаленого матеріалу?
32. Чому зі збільшенням ресурсу від 100 до 2000 год. тривала міцність за 300 °С майже не змінюється як після ізотермічного відпалу, так і після гарту і старіння?
33. Чому найрізкіше знижується тривала міцність за 450 °С, і після випробування протягом 2000 год. переваг від термічного зміцнення не залишається?
34. Як після 30000 год. витримки за 400 °С і випробування зразків за 20 °С пластичні властивості сплаву в стані, що відпалений, зберігаються на рівні вихідного матеріалу?
35. Чому з підвищенням температури витримки до 450 °С знижується пластичність сплаву у зміцненому стані після 20000 год. витримки, а поперечне звуження – від 25 до 15 %?
36. Як за допомогою рентгеноструктурного фазового аналізу й електронного структурного мікродослідження встановити, що зміцнення під час термічної обробки двофазних ($\alpha + \beta$)-сплавів досягається за рахунок гарту метастабільних α -, $\alpha_{\text{тг}}$ -, α_c -фаз і розпадів їх у разі подальшого старіння з виділенням дисперсних частинок α - і β -фаз?
37. Що становить передумови до розробки спеціального режиму термічної обробки під напруженням для підвищення тривалої міцності?
38. Пояснити вибір раціонального легування для підвищення жароміцності й ресурсу титанових сплавів.

39. Як використовують стабілізуючий відпал для лопаток турбін ГТД з метою зняття напружень, що виникають на поверхні деталей під час механічної обробки?
40. Пояснити живучість титанових сплавів легованими β -стабілізаторами на протикульову стійкість, у тому числі: I – сплави з низькою стійкістю ($\sigma_B \geq 65$ кг/мм²); II – сплави з середнім рівнем стійкості ($\sigma_B \geq 90$ кг/мм²); III – сплави з високою стійкістю ($\sigma_B \geq 110$ кг/мм²).
41. Якими засобами можна знизити вагу на 15–20 % протикульових стійких шоломів військових та броні для машин і для засобів індивідуального бронезахисту (ІБЗ), порівняно із сталевим виконання?
42. Пояснити можливість розроблення шолому вагою менше 300 г за рахунок комбінування різних тканин та високоміцного титанового β -сплаву з $\sigma_B > 100$ кг/мм² з високою пластичністю.
43. Навіщо методом ротаційного тертя наносили наноструктурні матеріали шаром 0,7–1 мм, створюючи градієнтні матеріали із застосуванням аморфних сплавів на основі титану?
44. Чому фізико-хімічні властивості полікристалічних матеріалів значною мірою відрізняються від властивостей монокристалів?
45. Чому термодинамічним критерієм міжзеренного змочування є умова Гіббса-Сміта: значення вільної міжзеренної енергії $\sigma_{ГЗ}$ для цього кордону зерна (у системі *тверде тіло–тверде тіло*) має перевищувати подвоєне значення вільної міжфазної енергії в системі *рідина – тверде тіло* у вигляді $\sigma_{ГЗ} > 2\sigma_{ГЖ}$?
46. В чому особливість методики експерименту і приготування дослідних зразків?
47. В чому особливість методу отримання характеристик текстур зразків, використовувався метод аналізу дифракційних картин відображених розсіяних електронів (EBSD) з використанням Кікучи-ліній?
48. Пояснити термін змочування різних елементів структури полікристалів і критерії перколювань засобів змочування?
49. У чому фізичний зміст критичного параметра *порог перколювання*?

3. ДИСЛОКАЦІЇ В МАТЕРІАЛАХ

3.1. Рухливість дислокацій в матеріалах.

Бар'єри першого та другого роду

Дислокація – неточковий дефект у кристалі, додаткова кристалічна площина, вставлена у кристалічну решітку. Розрізняють крайові й гвинтові дислокації, а також дислокації невідповідності. В окремих випадках дислокації утворюють дислокаційні петлі. Кожна дислокація характеризується вектором Бюргерса. Густина дислокацій в кристалі вимірюють на одиницю площі. Рухом дислокацій пояснюється пластичність матеріалів. Дислокації також відіграють велику роль в процесі росту кристалів. Дислокації в матеріалах напівпровідникової електроніки призводять до погіршення властивостей матеріалів, тому кристали намагаються виростити з якомога меншою густиною дислокацій. З іншого боку, дислокації покращують пластичність сталей, тож залізо кують, щоб збільшити густина дислокацій у ньому.

Крайова дислокація (рис. 3.1).

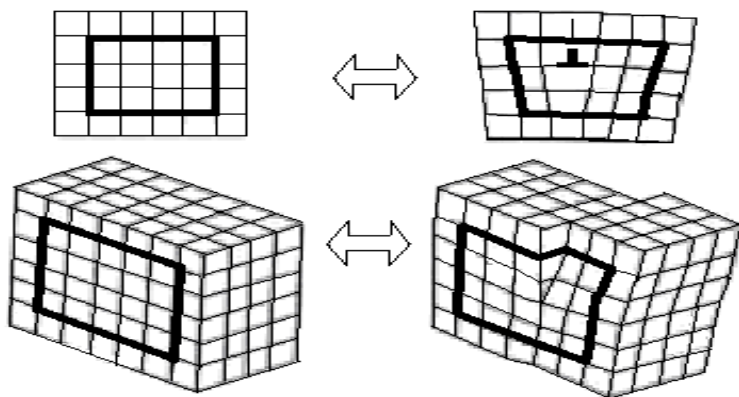


Рис. 3.1. Вектори Бюргерса для крайової та гвинтової дислокації

Ідеальних кристалів, в яких всі атоми знаходилися б у положеннях з мінімальною енергією, практично не існує. Відхилення від ідеальних ґрат можуть бути тимчасовими та постійними. Тимчасові

відхилення виникають при дії на кристал механічних, теплових і електромагнітних коливань, при проходженні через кристал потоку швидких часток тощо. До постійної недосконалості відносяться:

- точкові дефекти (міжвузлові атоми, вакансії, домішки). Точкові дефекти малі у всіх трьох вимірах, їх розміри по всіх напрямках не більше декількох атомних діаметрів;

- лінійні дефекти (дислокації, ланцюжки вакансій та міжвузлові атомів). Лінійні дефекти мають атомні розміри у двох вимірах, а в третьому вони значно більші розміру, який може бути порівняний із довжиною кристала;

- плоскі, або поверхневі, дефекти (кордони зерен, кордони самого кристала). Поверхневі дефекти малі лише в одному вимірі;

- об'ємні дефекти, або макроскопічні порушення (закриті та відкриті пори, тріщини, включення сторонньої речовини). Об'ємні дефекти мають відносно великі розміри, непропорційні до атомного діаметру, у всіх трьох вимірах.

Як міжвузлові атоми, так і вакансії (тобто вузли грати, в яких відсутні атоми) є термодинамічно рівноважними дефектами: при кожній температурі в кристалічному тілі є сповна певна кількість дефектів.

Домішки у гратах є завжди, оскільки сучасні методи очищення кристалів не дозволяють ще отримувати кристали із вмістом домішкових атомів менше $10 \text{ в } 1\text{см}^{-3}$.

Якщо атом домішки заміщає атом основної речовини у вузлі грат, він називається домішкою заміщення. Якщо домішковий атом упроваджується у міжвузля, його називають домішкою включення.

Точкові дефекти підвищують енергію кристала, оскільки на утворення кожного дефекту була витрачена певна енергія. Довкола порожнього вузла або атома у міжвузлі решітка спотворена. Точковий дефект можна розглядати, у першому наближенні, як центр стискування або розширення в пружному середовищі. Напруження і деформації довкола такого центру убують обернено пропорційно до потрібної величини відстані від нього.

Важливою особливістю точкових дефектів є їх рухливість. Переміщення дефектів пов'язане із подоланням потенційних бар'єрів, висота яких визначається природою дефекту, структурою грат і напрямом переміщення дефекту. Перескоки вакансій призводять до

переміщення атомів, тобто до самодифузії домішкових атомів заміщення. Вакансійний механізм – основний дифузійний механізм.

Для отримання фіксованих концентрацій вакансій та керування за їх допомогою процесами застосовують гарт металу (різке охолодження після високих температур), пластичну деформацію, опромінення швидкими нейтронами тощо.

У даний час особливу увагу дослідників займають такі дефекти в кристалах, які носять назву дислокацій (зачеплень, зсувів). Уявлення про дислокації виявилися дуже плідними при поясненні причин пластичних деформацій, повзучості, наклепання, зміцнення, зростання кристалів і деяких інших явищ в металах. Теорія дислокацій зараз інтенсивно розвивається і починає успішно застосовуватися при поясненні ряду процесів, що відбуваються у будівельних матеріалах.

Дислокації можуть бути двох основних типів: крайові (лінійні) і гвинтові. І вони виникають в тому випадку, якщо, наприклад, вакансії об'єднуються, або блоки кристалів зростаються одне з одним при деякому відхиленні від досконалого порядку, тобто під деяким кутом дезорієнтації

Дана недосконалість поступово призводить до зсуву площини на один період ґрат. Краєві дислокації виглядають так, немов у досконалу кристалічну площину вставлена ще одна додаткова площина, перпендикулярна кресленню і що не має продовження в нижній половині кристала. Таку «зайву», неповну атомну площину називають екстра площиною. Центр її описують у вигляді букви Т (негативна дислокація) або перегорнутою Т (позитивна дислокація). Довжина дислокацій може складати кілька тисяч періодів ґрат, причому вони можуть згинатися у спіраль, петлі тощо.

Зайвий атомний шар (екстра площина) діє як клин, згинаючи решітку довкола свого нижнього краю усередині кристала. Найбільш істотне те, що у деякій області безпосередньо поблизу краю екстра-площини усередині кристала, решітка сильно спотворена. Вище за край екстра площини міжатомні відстані менше нормальних, а нижче за край – більше їх. Атом на самій кромці екстра площини має менше сусідів, ніж атом усередині досконалих ґрат. Область недосконалості кристала довкола краю екстра площини називається крайовою дислокацією.

На відміну від крайової дислокації, яка завжди перпендикулярна вектору зсуву, гвинтова дислокація паралельна вектору зсуву.

Крім того, крайова дислокація у певній кристалографічній площині може бути утворена зсувом лише по цій площині. Гвинтова ж дислокація може утворитися при зсуві по будь-якій кристалографічній площині, що містить лінії дислокації, по будь-якій поверхні, що закінчується на цій лінії.

Слід враховувати, що дислокації, володіючи підвищеною рухливістю, самі здатні стати джерелом нових дислокацій. Переміщуються дислокації двома шляхами – ковзанням або дифузією.

Теорія дислокацій дозволяє пояснити, чому міцність кристалів і полікристалічного зростка до 1000 разів менше теоретичної. Саме дислокації, розташовані по кордонах блоків, і служать тими дефектами, видалення яких підвищує міцність матеріалу. У тонких монокристалічних нитках ця міцність наближається до теоретичної.

Переміщенням дислокацій удається пояснити ті порівняно невисокі зусилля, які викликають зсуви кристалів у процесах пластичної деформації. Наприклад, величина наклепання, сприяючи зміцненню сталі, пояснюється явищем дислокацій, які можуть переміщуватися у кристалі. При взаємній зустрічі лінійних дислокацій число їх може зрости, і, переплітаючись, вони утворюють ніби сплутані нитки. У цьому випадку сталь зміцнюється, і, якщо деформація продовжуватиметься, вона буде крихкою.

Якщо треба зламати дріт або шматок жерсті, то їх слід кілька разів відігнути в одну та іншу сторону. Спочатку метал деформується легко, потім – трохи зміцнюється і, нарешті, – крихко ламається.

Метал, зміцнений деформацією, може бути повернений у вихідний «м'який» стан відпалом – нагрівом до повної або часткової рекристалізації, при цьому більшість дислокацій зникають.

Наявність дислокації у неметалічних будівельних матеріалах була встановлена при вивченні кальциту і гіпсу, що використовуються у будівництві.

Таким чином, теорія дислокацій є корисною при розгляді фізичних і фізико-хімічних явищ в твердому тілі. В той же час, наявний досвід, а також теоретичні розрахунки показують, що не можна механічно поширювати висновки, які виходять з уявлень про ідеальний кристал, на реальні пористі полікристалічні неоднорідні у хімічному і дисперсійному відношенні структури.

Основні моделі дислокацій і методи їх спостереження. Однією з дивних властивостей чистих монокристалів багатьох речовин (металів, іонних з'єднань) є легка практична деформація, помітна при вельми низькому механічному напруженні, яке за порядком величини не узгоджується з теоретичними оцінками по моделі, що передбачає одночасний розрив великого числа хімічних зв'язків між сусідніми атомами по поверхні ковзання.

Така модель, що передбачає одночасний «жорсткий» зсув однієї частини кристала відносно іншої його частини по площинах ковзання найтіснішим чином пов'язаний з уявленням про кристал як про ідеально впорядковане розташування атомів, що не має лінійних і планарних (площинних) дефектів. Як правило, реальні кристали містять значну кількість точкових, лінійних і планарних дефектів, які і визначають основні механічні властивості кристалів. Лінійні за своєю геометрією дефекти прийнято називати дислокаціями, а серед планарних дефектів у монокристалах, перш за все, називають кордони між зернами або мозаїчними блоками, у тому числі, між мозаїчними блоками з малими кутами взаємної розорієнтації.

Фактично планарними дефектами є і смуги ковзання (площини ковзання), що утворюються при пластичній деформації кристала.

Існують дві прості моделі дислокацій: крайова дислокація та гвинтова дислокація. Кожна з цих моделей є спрощеною картиною спотворень, розподілених уздовж деякої лінії, званої ядром дислокації. Реальна дислокація за характером механічних напружень в ядрі може бути і змішаною, тобто частково крайовою, і частково гвинтовою.

Ядро крайової дислокації ототожнюється із полем механічних напружень, яке виникає в області краю незавершеної кристалографічної площини, що перетинає шари кристала по деякій лінії від його поверхні до іншої.

Гвинтова дислокація є дещо складнішим порушенням порядку, ніж крайова. Характер порушень можна представити схематично за допомогою такого приклада. Якщо ідеальний кубик кристалу надрізати умовно на деяку глибину і зовнішні краї розрізу зсунути на одну елементарну трансляцію у протилежних напрямках у площині розрізу, то спотворення, що утворилося, з лінійним (протяжним) ядром у внутрішнього краю надрізу і буде гвинтовою дисло-

кацією (див. рис. 3.1). Атоми в цій області розташовані на єдиній геліксоїдальній поверхні.

Типи дислокації та її кратність прийнято характеризувати вектором Бюргерса, який визначає величину і напрям механічного зсуву, пов'язаного з утворенням даної дислокації або дислокаційної петлі. Для крайової дислокації властивий взаємоперпендикулярний напрям вектора Бюргерса і лінії дислокації, для гвинтової – взаємопаралельний напрям. Як гвинтовим, так і крайовим дислокаціям умовно приписують знак, оскільки поля напружень дислокацій можуть складаючись посилюватися, ослаблятися, а інколи і повністю компенсувати одне одного. Дислокації навіть одного знаку при певному впорядкуванні одне відносно одного можуть значно послабити поля своїх механічних напружень. Один з таких варіантів взаємного розташування дислокацій інколи називають «дислокаційною силою».

Подібне розташування крайових дислокацій здійснюється, як правило, в області кордону двох шарів монокристала з малим кутом розорієнтації. Основною властивістю дислокацій є їх легка рухливість під дією прикладеної до кристала механічних напружень, що і служить причиною пластичної деформації кристалів.

У разі крайової деформації розрізняють два типи руху: ковзання і сходження або переповзання. Ковзання здійснюється при дуже малих напруженнях, тоді як сходження вимагає великих зусиль, пов'язаних із утворенням при такому переміщенні дислокації вакансій або упродовженних атомів. Рух (ковзання) дислокації в об'ємі кристала часто розглядається та, ніби він відбувається у безперервному однорідному середовищі без врахування періодичності ґрат. Зусилля, що діє на кожен сантиметр довжини дислокаційної лінії у напруженому кристалі, що деформується, можна обчислити, використовуючи схему.

Якщо крайову дислокацію, перпендикулярну площині креслення, перемістити з лівого краю кристала на правий край, то кристал змінить форму. Вочевидь, робота деформації кристала дорівнює, у даному випадку, роботі по переміщенню однієї дислокації. Звідси визначаємо:

$$A_{\text{деф}} = A_{\text{перем}}, \quad (3.1)$$

де $A_{\text{деф}} = \sigma \times l \times b$ – зусилля, зсуву, помножене на величину зсуву; σ – напруження зсуву в монокристалі; l – розмір ребра кубика кристала; b – вектор Бюргерса;

$A_{\text{перем}} = F \times l$ – сила, що діє на дислокацію, помножену на шлях переміщення дислокації l ; F – сила, що діє на одиницю довжини дислокаційної лінії.

Звідси

$$\sigma \times l^2 \times b = F \times l^2; \quad F = \sigma \times b. \quad (3.2)$$

Множинний процес такого типу відповідає пластичному перебігу кристала по певній площині ковзання. Як правило, в результаті такої деформації в площині ковзання залишається значна кількість ядер крайових дислокацій, пов'язаних із кристалографічними напівплощинами, що виникають в процесі деформації.

Таким чином, під дією змінного напруження дислокації можуть не лише переміщатися, але і множитись. Цей процес і наводить до пластичної течії кристала. У сильно деформованих кристалах щільність дислокацій може досягати 10^{11} – 10^{12} дислокацій/см² (середнє число перетинів майданчика в 1 см² дислокаційними лініями). У добре обпалених кристалах (природних, штучних) може міститися до 10^2 – 10^3 дисл./см² і менше.

Виходячи із запропонованих схем дислокацій, неважко визначити енергію деформації, що припадає на одиницю дислокаційної лінії. Ця енергія пов'язана з існуванням в області ядра дислокації додаткових напружень. У разі гвинтової дислокації енергія на одиницю довжини визначається найпростіше і дорівнює:

$$E = (Gb^2/4\pi)(\ln R/r_0), \quad (3.3)$$

де G – модуль зсуву; b – величина елементарної трансляції; R – радіус спотвореної зони кристала довкола ядра дислокації; $r_0 \approx b$.

Величина пружної енергії, пов'язаної з одиницею довжини крайової дислокації, має той же порядок величини, що і для гвинтової. Наявність додаткової пружної енергії має істотне значення при селективному розчиненні поверхні кристала, оскільки зв'язок атомів, що знаходяться в зоні виходу ядер дислокацій на поверхню кристала, ослаблений. Це і призводить до більшого енергійного розчинення поверхні кристала у вказаних точках.

Місце виходу дислокації на поверхню кристала служить центром реакції розчинення. Тепло, що тут виділяється (теплота розчинення) сприяє істотному прискоренню розчинення поверхні саме у цій області.

Автокаталітичний розвиток процесу розчинення підсилює переважний характер того, що відбувається в області виходів дислокацій. Все це призводить до створення на поверхні кристала довкола виходу дислокації так званої «ямки того, що труїть».

У ряді випадків має місце електрохімічна дія домішкових атомів кристала на процеси розчинення в області виходу дислокацій на поверхню, оскільки локалізація домішки часто здійснюється в області дислокаційних ліній.

Дуже істотне значення для утворення добре сформованих крупних ямок має склад травильника (селективного розчинника). Часто до складу травильника вводять речовини, що адсорбуються на поверхні кристала і що забезпечують велику контрастність виявлення виходів дислокацій.

3.2. Діаграми умовних і дійсних напружень

Діаграма розтягування в осях Δl і P є, по суті, характеристикою зразка з даного матеріалу, оскільки при одному і тому ж значенні сили P величина подовження залежить від поперечних і подовжніх розмірів зразка. Щоб виключити вплив розмірів зразка і отримати характеристику матеріалу, діаграму розтягування будують в координатах σ – ϵ .

При переході від навантажень P до напружень σ і від абсолютних подовжень Δl до відносних ϵ , зазвичай, нехтують зміною площі перерізу зразка в процесі розтягування, а також нерівномірністю розподілу деформацій по довжині його робочої частини після утворення шийки. Підраховують σ діленням навантаження P на первинну площу F_0 перерізу зразка, а ϵ – діленням подовження всієї його робочої частини на її первинну довжину l_0 . Отримана таким шляхом діаграма називається діаграмою умовних напружень, за характером вона не відрізняється від діаграми в осях P – Δl .

Діаграма умовних напружень для маловуглецевої сталі наведена на рис. 3.2.

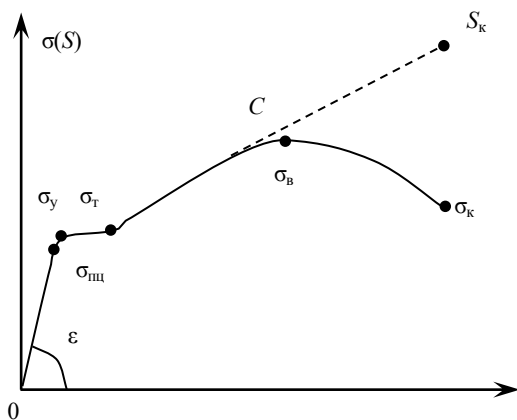


Рис. 3.2. Діаграма умовних і дійсних напружень

Рівняння лінійної ділянки цієї діаграми на початковій стадії навантаження $\sigma = E\varepsilon$ є вже відомим математичним записом закону Гука при одноосьовому розтягуванні. Отже, чисельно модуль пружності дорівнює тангенсу кута α нахилу до осі абсцис прямолінійної ділянки діаграми розтягування.

Діаграма розтягування, по осі ординат якої відкладається напруження, отримана діленням сили на найменшу площу перерізу зразка, а по осі абсцис – найбільше подовження в даний момент навантаження, називається діаграмою дійсних напружень. Ця діаграма показана на рис. 3.2 пунктиром. Тут падіння напружень за точкою C не спостерігається, оскільки площа перерізу в шийці зменшується швидше, ніж падає навантаження, тому середнє напруження в цьому місці зростає. Внаслідок утворення шийки, розподіл напруження по перерізу стає нерівномірним, а частки матеріалу в цьому місці зазнають розтягування не лише у повздовжньому, але також в радіальному і окружному напрямках. Це призводить до утворення усередині шийки поперечної тріщини. Відмінність діаграм умовних і дійсних напружень стає значною лише після утворення шийки.

3.3. Діаграма розтягування

Побудова діаграми розтягування-стискування є основним задачею випробувань на розтягування-стискування. Для цих випробувань використовуються циліндричні зразки; отримані діаграми є залежністю між силою, що діє на зразок, і його подовженням.

На рис. 3.3 наведена типова для вуглецевої сталі діаграма випробування зразка в координатах $P-\Delta l$.

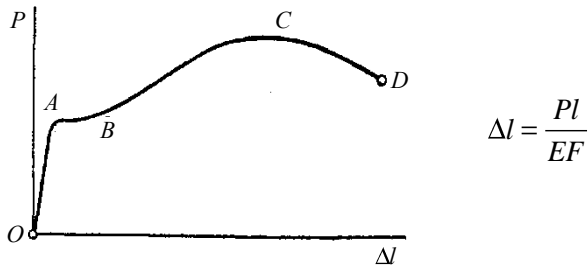


Рис. 3.3. Діаграма випробування вуглецевої сталі в координатах $P-\Delta l$

Крива умовно може бути розділена на чотири зони. Зона OA носить назву зони пружності. Тут матеріал зазнає дії закону Гука.

Подовження Δl на ділянці OA дуже малі, і пряма OA , будучи відображена в масштабі, співпадала б в межах ширини лінії з віссю ординат. Величина сили, для якої залишається справедливим закон Гука, залежить від розмірів зразка і фізичних властивостей матеріалу.

Зона AB називається зоною загальної текучості, а ділянка AB діаграми – майданчиком текучості. Тут відбувається суттєва зміна довжини зразка без помітного збільшення навантаження. У більшості випадків при випробуванні на розтягування і стискування майданчик AB не виявляється, і діаграма розтягування зразка має вигляд кривих, наведених на рис. 3.4.

Зона BC називається зоною зміцнення. Тут подовження зразка супроводжується зростанням навантаження, але незрівнянно повільніше (у сотні разів), ніж на пружній ділянці. У стадії зміцнення на зразку намічається місце майбутнього розриву і утворюється так звана шийка – місцеве звуження зразка (рис. 3.4). З розтягуванням зразка стоншування шийки прогресує. Коли відносне зменшення площі пе-

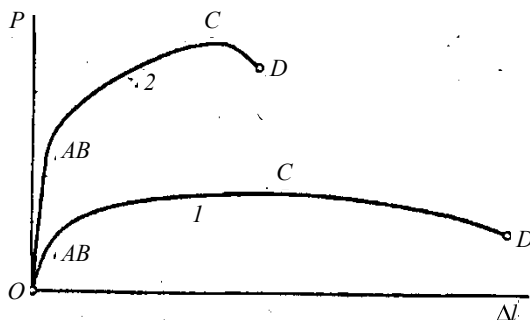


Рис. 3.4. Діаграма розтягування зразка.
Крива 1 типова для алюмінію і міді після відпалювання,
крива 2 – для високоякісних легированих сталей

перізу порівнюється з відносним зростанням напруження, сила P досягне максимуму (точка C). Надалі подовження зразка відбувається із зменшенням сили, хоча середнє напруження в поперечному перерізі шийки і зростає. Подовження зразка носить, у цьому випадку, місцевий характер, і тому ділянка кривої CD називається зоною місцевої текучості. Точка D відповідає руйнуванню зразка. У багатьох матеріалів руйнування відбувається без помітного утворення шийки. Якщо випробовуваний зразок, не доводячи до руйнування, розвантажити (точка K рис. 3.5), то у процесі, розвантаження залежність між силою P і подовженням Δl зобразиться прямою KL (рис. 3.5). Досвід показує, що ця пряма паралельна прямій OA .

При розвантаженні подовження повністю не зникає. Воно зменшується на величину пружної частини подовження (відрізок LM). Відрізок OL є залишковим подовженням. Його називають також *пластичним подовженням*, а відповідну йому деформацію – *пластичною деформацією*. Таким чином, $OM = \Delta l_{\text{пр}} + \Delta l_{\text{зал}}$. Відповідно $\epsilon = \epsilon_{\text{пр}} + \epsilon_{\text{зал}}$.

Якщо зразок був навантажений в межах ділянки OA і потім розвантажений, то подовження буде суто пружним, і $\Delta l_{\text{зал}} = 0$.

При повторному навантаженні зразка діаграма розтягування приймає вигляд прямої LK і далі – кривої KCD (рис. 3.5), ніби проміжного розвантаження і не було.

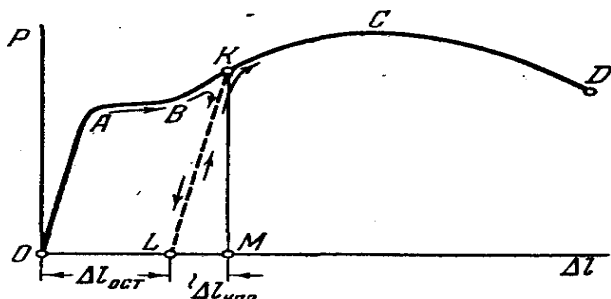


Рис. 3.5. Діаграма розтягування зразка

Розглянемо два однакові зразки, виготовлених з одного і того ж матеріалу, причому один із зразків до випробування навантаженню не підлягав, а інший – був поперед навантажений силами, що викликали у зразку залишкові деформації (рис. 3.6).



Рис. 3.6. Залишкова деформація зразка

Випробовуючи перший зразок, ми отримаємо діаграму растягування $OABCD$, наведену на рис. 3.7, а.

При випробуванні другого зразка відлік подовження відраховується від ненавантаженого стану, і залишкове подовження OL враховано не буде. У результаті отримаємо укорочену діаграму $LKCD$ (рис. 3.7, б). Відрізок MK відповідає силі попереднього навантаження. Таким чином, вигляд діаграми для одного і того ж матеріалу залежить від міри початкового навантаження (витягу), а саме навантаження виступає тепер уже в ролі деякої попередньої технологічної операції. Дуже суттєвим є те, що відрізок LK (рис. 3.7, б) виявляється більшим за відрізок OA . Отже, в результаті попереднього витягу матеріал набуває здатності сприймати без залишкових деформацій великі навантаження.

Явище підвищення пружних властивостей матеріалу в результаті попередньої пластичної деформації носить назву *наклепання*, або *нагартування*, і широко використовується в техніці.

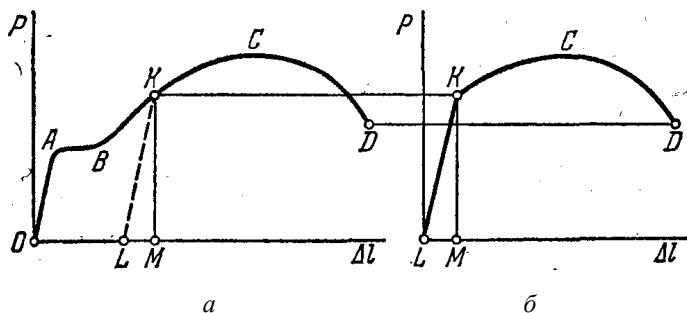


Рис. 3.7. Укорочена діаграма розтягування першого (а) і другого (б) зразка

Наприклад, для додавання пружних властивостей листовій міді або латуні, її в холодному стані прокатують на валках. Ланцюги, троси, ремні часто піддають попередньому витягу силами, що перевищують робочі, з тим, щоб уникнути залишкових подовжень у подальшому. В деяких випадках явище наклепання виявляється небажаним, як, наприклад, в процесі штампування багатьох тонкостінних деталей. В цьому випадку для того, щоб уникнути розриву листа, витяг здійснюють у декілька рівнів. Перед черговою операцією витягу деталь піддається відпалу, в результаті якого наклепання знімається.

3.4. Основні механічні характеристики матеріалу

Для того, щоб оцінити властивості не зразка, а матеріалу, перебудовується діаграма розтягування $P = f(\Delta l)$ у координатах σ і ϵ . Для цього зменшимо в F раз ординати і в l разів абсциси, де F і l – відповідно, площа поперечного перерізу і робоча довжина зразка до навантаження. Оскільки ці величини постійні, то діаграма $\sigma = f(\epsilon)$ має той же вигляд, що і діаграма розтягування, але характеризуватиме вже не властивості зразка, а властивості матеріалу.

Найбільше напруження, до якого матеріал слід закону Гука, називається межею пропорційності (σ_n).

Величина межі пропорційності залежить від тієї міри точності, з якою початкову ділянку діаграми можна розглядати як пряму. Міру відхилення кривої $\sigma = f(\epsilon)$ від прямої $\sigma = E\epsilon$ визначають величиною кута, який складає дотичну до діаграми з віссю σ . В межах закону Гуку тангенс цього кута визначається величиною $1/E$. Зазвичай вважають, що якщо величина $d\epsilon/d\sigma$ виявилася на 50% більшою, ніж $1/E$, то межа пропорційності досягнута.

Пружні властивості матеріалу зберігаються до напруження, яка називається *межею пружності* (σ_y) – найбільшого напруження, до якого матеріал не отримує залишкових деформацій.

Для того, щоб визначити межу пружності, необхідно після кожного додаткового навантаження зразок розвантажувати і слідкувати, чи не утворилася залишкова деформація. Оскільки пластичні деформації в окремих кристалах з'являються вже у найранішій стадії навантаження, ясно, що величина межі пружності, як і межі пропорційності, залежить від вимог точності, які накладаються на здійснювані виміри. Зазвичай, залишкову деформацію, що відповідає межі пружності, приймають у межах $\epsilon_{\text{ост}} = (1 \div 5) \cdot 10^{-5}$, тобто 0,001÷0,005 %. Відповідно цьому допуску, межа пружності позначається через $0,005\sigma_{0,001}$ або $\sigma_{0,005}$.

Наступною характеристикою є межа текучості – напруження, при якому відбувається зростання деформації без помітного збільшення навантаження. У тих випадках, коли на діаграмі відсутній явно виражений майданчик текучості, за межу текучості приймається умовно величина напруження, при якій залишкова деформація $\epsilon_{\text{ост}} = 0,002$ або 0,2 % (рис. 3.8). У деяких випадках встановлюється межа $\epsilon_{\text{ост}} = 0,5$ %.

Умовна межа текучості позначається через $\sigma_{0,2}$ і $\sigma_{0,5}$, залежно від прийнятої величини допуску на залишкову деформацію. Індекс 0,2 зазвичай у позначеннях межі текучості опускається. Якщо необхідно відрізнити межу текучості, на розтягування від межі текучості на стиск, то у позначення вводиться, відповідно, додатковий індекс «р» або «с». Таким чином, для межі текучості отримуємо позначення $\sigma_{\text{тр}}$ і $\sigma_{\text{тс}}$.

Межа текучості легко піддається визначенню і є однією з основних механічних характеристик матеріалу.

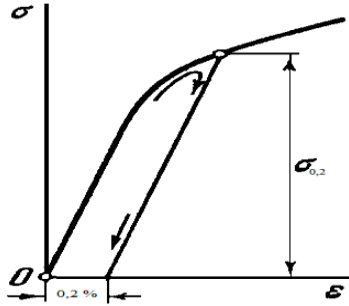


Рис. 3.8. Залишкова деформація

Відношення максимальної сили, яку здатний витримати зразок, до його початкової площі поперечного перерізу носить назву межі міцності, або тимчасового опору, і визначається через $\sigma_{вр}$ (стискування – $\sigma_{вс}$).

$\sigma_{вр}$ не є напруженням, при якому руйнується зразок. Якщо відносити розтягуючі сили не до початкової площі перерізу зразка, а до найменшого перерізу в цей момент, можна виявити, що середнє напруження в найбільш вузькому перерізі зразка перед розривом істотно більше, ніж $\sigma_{вр}$. Таким чином, межа міцності також є умовною величиною. Через зручність і простоту її визначення вона міцно увійшла до розрахункової практики як основна порівняльна характеристика міцності властивостей матеріалу.

При випробуванні на розтягування визначається ще одна характеристика матеріалу – подовження при розриві $\delta \%$.

Подовження при розриві є величиною середньої залишкової деформації, яка утворюється до моменту розриву на певній стандартній довжині зразка. Визначення $\delta \%$ проводиться таким чином. Перед випробуванням на поверхню зразка наноситься ряд рисок, що ділять робочу частину зразка на рівні частини. Після того, як зразок випробуваний і розірваний, обидві його частини складаються по місцю розриву (рис. 3.9).

Далі, по рисках, що є на поверхні, від перерізу розриву вправо і вліво відкладаються відрізки, що мали до випробування довжину $5d$ (рис. 3.9). Таким чином визначається середнє подовження на стандартній довжині $l_0 = l_0 d$. У деяких випадках за l_0 приймається довжина, рівна $5d$.

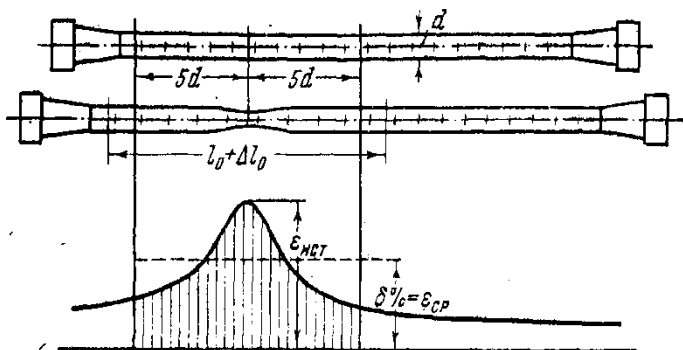


Рис. 3.9. Визначення $\delta \%$

Подовження при розриві буде наступним: $\delta \% = (\Delta l_0 / l_0) 100 \%$.

Виникаючі деформації розподілені по довжині зразка нерівномірно. Якщо зробити обмір відрізків, розташованих між сусідніми рисками, можна побудувати епюру залишкових подовжень, показано на рис. 3.9. Найбільше подовження виникає в місці розриву. Воно називається, зазвичай, дійсним подовженням при розриві.

Діаграма розтягування, побудована з врахуванням зменшення площі F і місцевого збільшення деформації, називається дійсною діаграмою розтягування (крива $OC'D'$ на рис. 3.10).

Здатність матеріалу отримувати великі залишкові деформації, не руйнуючись, носить назву пластичності. Властивість пластичності має вирішальне значення для таких технологічних операцій, як штампування, витяг, волочіння, гнучка та ін. Мірою пластичності є подовження δ при розриві. Чим більше δ , тим більш пластичним вважається матеріал. Протилежним до властивості пластичності є властивість крихкості, тобто здатність матеріалу руйнуватися без утворення помітних залишкових деформацій. Матеріали, що володіють цією властивістю, називаються крихкими. Для таких матеріалів величина подовження при розриві не перевищує 2–5 %, а у ряді випадків вимірюється долями відсотка. До крихких матеріалів відносяться чавун, високо вуглецева інструментальна сталь, скло, цеглина, камінь тощо. Діаграма розтягування крихких матеріалів не має майданчика текучості та зони зміцнення (рис. 3.11).

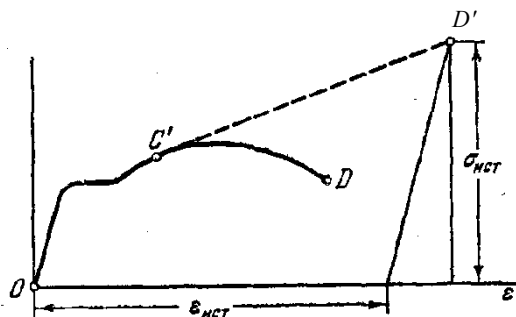


Рис. 3.10. Пластичність і крихкість

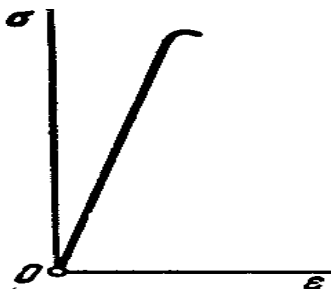


Рис. 3.11. Діаграма розтягування крихких матеріалів

По-різному поведуться пластичні та крихкі матеріали і при випробуванні на стискуванні. Як уже згадувалося, випробування на стискуванні здійснюється на коротких циліндричних зразках. Для маловуглецевої сталі діаграма стискування зразка має вигляд кривої, наведеної на рис. 3.12.



Рис. 3.12. Діаграма стискування пластичного зразка

Тут, як і для розтягування, виявляється майданчик текучості з подальшим переходом до зони зміцнення. Надалі, однак, навантаження не падає, як при розтягуванні, а різко зростає. Відбувається це в результаті того, що площа поперечного перерізу стиснутого зразка збільшується; сам зразок, унаслідок тертя на торцях, набуває бочкоподібної форми (рис. 3.13).

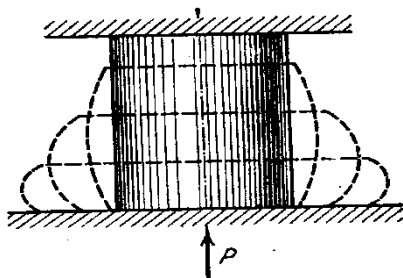


Рис. 3.13. Площа поперечного перерізу стиснутого зразка збільшується від сили P

Довести зразок пластичного матеріалу до руйнування практично не вдається. Випробовуваний циліндр стискується в тонкий диск (див. рис. 3.13), і подальше випробування обмежується можливостями машини. Тому межа міцності при стискуванні для такого роду матеріалів визначена бути не може.

Інакше поведуться при випробуванні на стискування крихкі матеріали. Діаграма стискування цих матеріалів зберігає якісні особливості діаграми розтягування (див. рис. 3.11). Межа міцності крихкого матеріалу при стискуванні визначається так само, як і при розтягуванні. Руйнування зразка відбувається з утворенням тріщин по похилих або подовжніх площинах (рис. 3.14).

Зіставлення межі міцності крихких матеріалів при розтягуванні $\sigma_{вр}$ з межею міцності при стискуванні $\sigma_{вст}$ показує, що ці матеріали володіють, як правило, вищими показниками міцності при стискуванні, ніж при розтягуванні. Величина відношення $k = \sigma_{вр} / \sigma_{вст}$ для чавуну коливається в межах $0,2 \div 0,4$. Для керамічних матеріалів $k = 0,1 \div 0,2$.

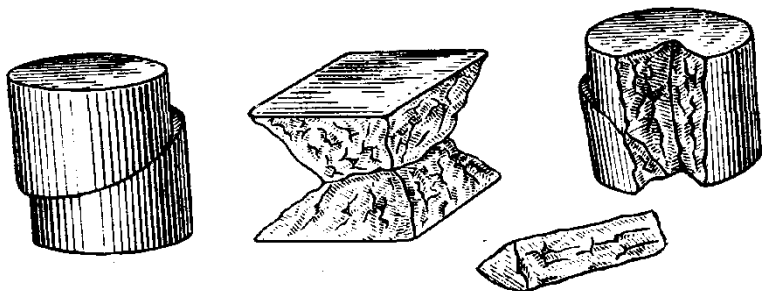


Рис. 3.14. Види руйнування зразків по утворених тріщинах

Для пластичних матеріалів зіставлення характеристик міцності на розтягування і стискування ведеться по межі текучості ($\sigma_{тр}$ і $\sigma_{тс}$). Прийнято вважати, що $\sigma_{тр} \approx \sigma_{тс}$.

Існують матеріали, здатні сприймати при розтягненні більші навантаження, ніж при стискуванні. Це, зазвичай, матеріали, що мають волокнисту структуру, – дерево і деякі типи пластмас. Цією властивістю володіють і деякі метали, наприклад, магній. Поділ матеріалів на пластичні та крихкі є умовним не лише тому, що між тими та іншими не існує різкого переходу в показнику δ . Залежно від умов випробування, багато крихких матеріалів здатні поводитися як пластичні, а пластичні – як крихкі.

Дуже великий вплив на прояв властивостей пластичності та крихкості надає час навантаження і температурний фактор. При швидкому навантаженні різкіше виявляється властивість крихкості, а при тривалій дії навантажень – властивість пластичності. Наприклад, крихке скло здатне при тривалій дії навантаження за нормальної температури отримувати залишкові деформації. Пластичні ж матеріали, такі, як маловуглецева сталь, під впливом різкого ударного навантаження проявляють крихкі властивості.

Однією з основних технологічних операцій, що дозволяють змінювати у потрібному напрямі властивості матеріалу, є термообробка. Відомо, наприклад, що гарт різко підвищує міцність характеристик стали та одночасно знижує її пластичні властивості. Для більшості широко вживаних у машинобудуванні матеріалів добре відомі ті режими термообробки, які забезпечують отримання необхідних механічних характеристик матеріалу.

Випробування зразків на розтягування і стискування дає об'єктивну оцінку властивостей матеріалу. У виробництві, проте, для оперативного контролю над якістю деталей, що виготовляються, цей метод випробування представляє у ряді випадків значні незручності. Наприклад, за допомогою випробування на розтягування і стискування важко контролювати вірність термообробки готових виробів. Тому на практиці переважно удаються до порівняльної оцінки властивостей матеріалу за допомогою проби на твердість.

Під твердістю розуміється здатність матеріалу протидіяти механічному проникненню у нього сторонніх тіл. Таке визначення твердості повторює, по суті, визначення властивостей міцності. У матеріалі при втискуванні в нього гострого предмету виникають місцеві пластичні деформації, які супроводжуються при подальшому збільшенні сил місцевим руйнуванням. Тому показник твердості пов'язаний з показниками міцності та пластичності і залежить від конкретних умов проведення дослідження.

Найбільш широкого поширення набули проби за Брінеллем і Роквеллом. У першому випадку в поверхню досліджуваної деталі вдавлюється сталева куля діаметром 10 мм, у другому – діамантовий гострий наконечник. За обміром отриманого відбитку судять про твердість матеріалу. Випробувальна лабораторія, зазвичай, має в своєму розпорядженні складену шляхом експериментів перевідну таблицю, за допомогою якої можна приблизно за показником твердості визначити межу міцності матеріалу. Таким чином, в результаті проби на твердість удасться визначити показники міцності матеріалу, не руйнуючи деталі.

3.5. Вплив температури і чинника часу на механічні характеристики матеріалу

Все сказане вище про властивості матеріалів відносилось до дослідження в так званих нормальних умовах, але діапазон температур, в межах якого реально працюють конструкційні матеріали, виходить далеко за рамки вказаних нормальних умов. Є конструкції, де матеріал перебуває під дією надзвичайно високих температур, як, наприклад, у стінках камер повітряно-реактивних і ракетних двигунів. Є конструкції, де, навпаки, робочі температури виявля-

ються низькими. Це елементи холодильних установок і резервуари з рідкими газами.

У широких межах змінюються також і швидкості навантаження, і час дії зовнішніх сил. Існують навантаження, дуже повільнозмінні та швидкозмінні. Є навантаження, що діють роками, а є такі, час дії яких обчислюється мільйонними долями секунди. Зрозуміло, що у залежності від вказаних обставин, механічні властивості матеріалів виявлятимуться по-різному. Систематизація і аналіз властивостей матеріалу з врахуванням температури і часу виявляються дуже складними і не укладаються у прості експериментально отримані криві, подібні до діаграм розтягування. Функціональна залежність між чотирма параметрами σ , ϵ , температурою t° і часом t не є

$$f(\sigma, \epsilon, t^\circ, t) = 0 \quad (3.4)$$

однозначною і містить у складному вигляді диференціальні та інтегральні співвідношення вхідних в неї величин. Оскільки у загальному вигляді аналітичний або графічний опис вказаної функції навести не вдається, той вплив температури і чинника часу розглядається у даний час відносно приватних класів задач. Поділ на класи проводиться, в основному, за типом зовнішніх сил, що діють. Розрізняють повільні зміни, швидкі та такі навантаження, що швидко змінюються.

Основними є навантаження, що повільно змінюються, або статичні. Швидкість зміни цих навантажень в часі настільки мала, що кінетична енергія, яку отримують частки тіла, що деформується, та переміщуються, складає нехтовномалу долю від роботи зовнішніх сил. Інакше кажучи, робота зовнішніх сил перетворюється лише в пружну потенціальну енергію, а також у незворотну теплову енергію, пов'язану із пластичними деформаціями тіла. Випробування матеріалів у так званих нормальних умовах відбувається під дією статичних навантажень

Якщо проводити випробування на розтягування при різних температурах зразка, залишаючись у межах «нормальних» швидкостей деформації то можна у певному інтервалі отримати залежність механічних характеристик від температури. Ця залежність обумовлена температурними змінами внутрішньо кристалічних і міжкристалічних зв'язків, а в деяких випадках і структурними змінами матеріалу.

$$d\varepsilon/dt = 0,01 \div 3 \text{ хв}^{-1}, \quad (3.5)$$

На рис. 3.15 наведена залежність від температури модуля пружності E , межі текучести $\sigma_{тр}$, межі міцності $\sigma_{вр}$ і подовження при розриві δ для маловуглецевої сталі в інтервалі 0–500 °С.

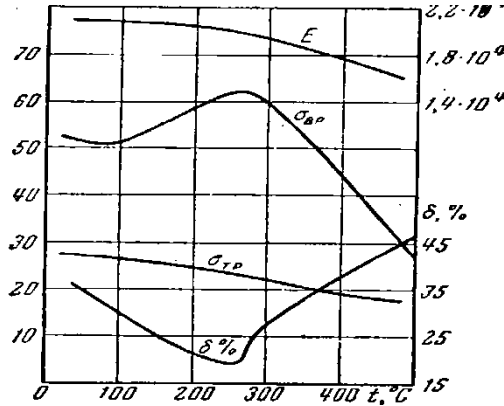


Рис. 3.15. Залежність модуля пружності E від температури

Як видно з наведених кривих, модуль пружності в межах зміни температури до 300 °С практично не змінюється. Суттєвіших змін зазнають величина $\sigma_{вр}$ і, особливо δ , причому має місце, як то кажуть, «окрихчування» сталі – подовження при розриві зменшується. При подальшому збільшенні температури пластичні властивості сталі відновлюються, а міцнісні показники швидко падають.

Чим вищою є температура, тим важче визначити механічні характеристики матеріалу.

Зміна у часі деформацій і напружень, що виникають у навантажених деталях, носить назву *повзучості*.

Частковим проявом повзучості є зростання незворотних деформацій при постійному напруженні. Це явище носить назву *підлядії*. Ілюстрацією підлядії може служити спостережуване збільшення розмірів диска і лопаток газової турбіни, що знаходяться під впливом великих відцентрових сил і високих температур. Це збільшення розмірів незворотне і виявляється зазвичай після багатьох годин роботи двигуна.

Іншим приватним проявом властивостей повзучості є *релаксація* – мимовільна зміна в часі напружень при незмінній деформації. Релаксацію можна спостерігати, випадково, на прикладі ослаблення затягування болтових з'єднань, що працюють в умовах високих температур. Вигляд діаграм релаксації, що дають залежність напружень від часу, наведений на рис. 3.16

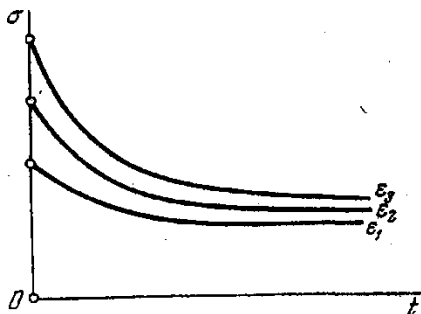


Рис. 3.16. Діаграми релаксації

Основними механічними характеристиками матеріалу в умовах повзучості є межа тривалої міцності та межа повзучості.

Межею тривалої міцності називається відношення навантаження, при якому відбувається руйнування розтягнутого зразка через заданий проміжок часу, до первинної площі перерізу.

Таким чином, межа тривалої міцності залежить від заданого проміжку часу до моменту руйнування. Останній обирається рівним терміну служби деталі і змінюється в межах від десятків годин до сотень тисяч годин. Відповідно настільки широкому діапазону зміни часу змінюється і межа тривалої міцності. Із збільшенням часу вона падає.

Межею повзучості називається напруження, при якому пластична деформація за заданий проміжок часу досягає заданої величини.

Як відомо, для визначення межі повзучості необхідно задати інтервал часу (який визначається терміном служби деталі) і інтервал допустимих деформацій (який визначається умовами експлуатації деталі). Межа тривалої міцності та межа повзучості сильно залежать від температури. Із збільшенням температури вони зменшуються.

Серед різних типів статичних навантажень особливе місце займають такі, що періодично змінюються, або циклічні, навантажен-

ня. Питання міцності матеріалів в умовах таких навантажень пов'язуються з поняттями витривалості або втоми матеріалу. Після статичних розглянемо клас динамічних, навантажень.

До оцінки цих навантажень існують два підходи. З одного боку, навантаження вважається таким, що швидко змінюється, якщо воно викликає помітні швидкості частинок тіла, що деформується, причому настільки великі, що сумарна кінетична енергія рухомих мас складає вже значну долю від загальної роботи, зовнішніх сил. З іншого боку, швидкість зміни навантаження може бути пов'язана із швидкістю протікання пластичних деформацій. Навантаження може розглядатися як таке, що швидко змінюється, якщо за час навантаження тіла пластичні деформації не встигають утворитись повністю. Це помітно позначається на характері наведених залежностей між деформаціями і напруженнями.

Перший критерій в оцінці навантажень, що швидко змінюються, використовується, в основному, при аналізі питань коливаний пружних тіл, другий – при вивченні механічних властивостей матеріалів через процеси швидкої деформації. Оскільки при швидкому навантаженні утворені пластичні деформації не встигають повністю завершитися, матеріал із збільшенням швидкості деформації стає крихкими, і величина δ зменшується. Оскільки ковзання часток зростає по похилих майданчиках ускладнене, повинне дещо збільшитися руйнівне навантаження. Сказане ілюструється зіставленням діаграм розтягування при повільних і швидко змінних силах (рис. 3.17).

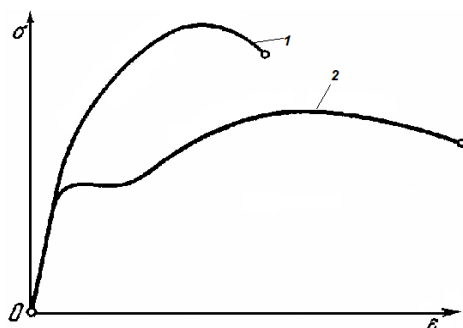


Рис. 3.17. Діаграми розтягування при повільно (2) і швидко (1) змінних навантаженнях

Найпомітніше позначається вплив швидкості деформації при високих температурах. У нагрітому металі при порівняно невеликому збільшенні швидкості навантаження спостерігається тенденція до збільшення $\sigma_{вр}$ і зменшення δ .

Останніми з трьох даних видів навантажень є такі навантаження, що швидко змінюються в часі. Швидкість їх зміни настільки велика, що робота зовнішніх сил майже повністю переходить у кінетичну енергію рухомих часток тіла, а енергія пружних і пластичних деформацій виявляється порівняно малою.

Навантаження, що досить швидко змінюються, виникають при ударі тіл, що рухаються із швидкостями в декілька сотень метрів на секунду і вище. З цими навантаженнями доводиться мати справу при вивченні питань бронепробиваємості, при оцінці руйнівної дії вибухової хвилі, при дослідженні пробивної здатності міжпланетного пілу, що зустрічається на шляху космічного корабля.

Оскільки енергія деформації матеріалу в умовах досить високих швидкостей навантаження виявляється порівняно малою, то властивості матеріалу як твердого тіла мають у даному випадку другорядне значення. На перший план виступають закони руху середовища, що легко деформується (майже рідкого), і особливої ролі набувають питання фізичного стану і фізичних властивостей матеріалу в нових умовах [30, 31].

3.6. Мікромеханізми руйнування матеріалів (приклад виконання НДР)

Методами скануючої мікроскопії, що просвічує, досліджена еволюція структури «свіжого» і короточасного (10 хв.) відпалювання при 650 °С тонкопластинчастого перліту при втомному навантаженні заєвтектоїдної сталі У10 при циклічному від нуля розтягуванні при напруженні, що становить 0,7 від макроскопічної межі текучості, у взаємозв'язку з характером втомних зломів. Розглянуті також структурні зміни в ободі залізничного колеса із сталі 65Г при втомному руйнуванні в процесі експлуатації. Виявлені особливості структурних перетворень і змін дислокаційної структури при циклічному розтягуванні в області багато циклової втоми в сталі У10 на значному

(10 мкм) видаленні від втомного зламу. Показано, що при багатоцикловій втомі у тонкопластинчастому перліті протікають істотні структурні зміни: фрагментація та часткове розчинення цементитних пластин, а також сфероїдизація цементиту і полігонізація феритної складової. Встановлений взаємозв'язок між виглядом зломів і типом структури, що сформувалася при втомному навантаженні. Аналіз еволюції структури залізничного колеса із сталі 65Г, що протікає в процесі експлуатації, та в зразках із сталі У10, підданих від нуля знакопостійному циклічному розтягуванню, свідчить про подібність структурних змін у тонкопластинчастому перліті, що протікають за даних умов навантаження.

Останнім часом високовуглецеві перлітові сталі знаходяться під пильною увагою дослідників, оскільки не всі резерви з підвищення їх міцності та інших важливих фізико-механічних властивостей повною мірою використовуються на практиці. Для багатьох промислових виробів, таких як високоміцний дріт, рейки і колеса для рухливого складу залізничного транспорту, бажане здобуття структури тонкопластинчастого перліту, який у вуглецевих сталях можна отримати лише в умовах ізотермічного перетворення аустеніту [32].

Найбільш розповсюдженими причинами виходу з ладу таких виробів, що часто зустрічаються, є різні види втомного руйнування, у тому числі контактна втома, малоциклова фрикційна втома, корозійна втома. При аналізі причин втомного руйнування основну увагу, як правило, приділяють вивченню дислокаційної структури металу [33–38]. Проте при циклічному навантаженні пластичних металевих матеріалів разом із змінами дислокаційної структури можуть протікати і інші структурні та фазові перетворення [33, 34]. Додатковою рушійною силою таких перетворень у виробках з перлітових сталей є нерівноважний стан структури тонкопластинчастого перліту, що утворюється при температурах розпаду 480–500 °С [32]. Експериментально встановлено, що при докритичному відпалі (відпалі в α -стані) сталі із структурою тонкопластинчастого перліту відбувається трансформація карбідної фази – зменшення дефектності, сфероїдизація та коалесценція цементиту, зниження твердорозчинного зміцнення, полігонізація та рекристалізація фериту, що супроводжується сильним зниженням міцності сталі [35–38]. Таким чином, безперечний науко-

вий і практичний інтерес представляє вивчення впливу високо-температурного відпалу різної тривалості на особливості руйнування сталі із структурою тонкопластинчастого перліту в умовах циклічного навантаження. Крім того, при циклічному розтягуванні, використаному в даній роботі, весь об'єм робочої частини зразка зазнає заданих циклічних навантажень до початку розвитку головної тріщини, на відміну від поширеної схеми кручення з вигином, де значні об'єми зразка зазнають напружень, істотно менших заданих амплітудних значень. Тому представляється важливим дослідження можливих структурних змін в матеріалі на значній відстані від втомного зламу.

У проведеній роботі методами скануючої растрової електронної мікроскопії (РЕМ), або що просвічує (ПЕМ), вивчена еволюція структури «свіжого» і короткочасного (10 хв.) що відпалений при 650 °С тонкопластинчастого перліту при втомному навантаженні заєвтектоїдної сталі У10 при циклічному від нульового розтягування при напруженнях, що становлять 0,7 від макроскопічної межі текучості, у взаємозв'язку із характером втомних зламів. Дослідження структури проводилося в робочій частині зразків на відстані 10 мкм від втомного зламу, що дозволило досліджувати мікроструктуру сталі У10, яка сформувалася до моменту локалізації розвитку втомних тріщин (коли зростає переважно одна тріщина). Розглянуті також структурні зміни в ободі залізничного колеса із сталі 65Г при втомному руйнуванні в процесі експлуатації.

Матеріал і методика експерименту

Матеріалом дослідження служила сталь У10 промислової виплавки, що містить в мас. %: 1,03 С; 0,072 Сr; 0,056 Ni; 0,27 Mn; 0,059 Si; 0,072 Cu; 0,023 P; 0,016 S; останнє Fe.

Структуру тонкопластинчастого перліту отримували шляхом ізотермічної витримки заздалегідь нагрітих до 1050 °С (15 хв.) заготовок при температурі 500 °С протягом 5 хв. у соляній ванні (з подальшим охолодженням у воді). Потім частину зразків із структурою тонкопластинчастого перліту відпалювали в соляній ванні при температурі 650 °С протягом 10 хв. (з подальшим охолодженням у воді). Перед випробуваннями поверхню зразків шліфували і електрополірували в хлороцтовому електроліті.

Механічні випробування на одноосне розтягування та циклічне навантаження проводили на сервогідравлічній випробувальній установці Instron 8801. Циклічне навантаження в області багатоциклової втоми проводили з контрольованою величиною напружень $\Delta\sigma = 2\sigma_a = 0,7\sigma_{0,2}$ (де $\sigma_{0,2}$ – умовна межа текучості при статичному розтягуванні) (табл. 3.1), коефіцієнтом асиметрії циклу $R_\sigma = 0$ (знакопостійне від нуля розтягування), зміною амплітуди напруження циклу за синусоїдальним законом, з частотою навантаження 10 Гц.

Структуру сталей і поверхні руйнування після циклічного розтягування досліджували на електронному скануючому мікроскопі Tescan Vega II XMU. Фрактографічним дослідженням надавали центральну і периферійну зони поверхні зламів циліндричних зразків. Вихідну структуру сталей і структуру після втомних випробувань вивчали на металографічних шліфах після травлення 4 %-ним розчином HNO_3 в етиловому спирті. Дослідження тонкої структури зразків після циклічного навантаження проводили на просвічуючому електронному мікроскопі JSM-200CX, методом тонкої фольги, приготованої по стандартній методиці. Для виготовлення металографічних шліфів (після втомних випробувань) і фольги брали ділянку робочої частини циклічно зруйнованого зразка, що перебував на відстані 10 мкм від місця втомного зламу.

Таблиця 3.1

Вплив температури ізотермічного розпаду і тривалості подальшого відпаду на межу текучості $\sigma_{0,2}$, величину напруження $\Delta\sigma$ і число циклів до руйнування N при циклічному розтягуванні сталі У10

Термічна обробка	Тип структури	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\Delta\sigma$, МПа	N
1050 °C → 500 °C, 5 хв.	тонкопластинчастий перліт	995	697	43270
1050 °C → 500 °C, 5 хв. + 650 °C, 10 хв.	тонкопластинчастий перліт після відпалювання	765	536	706391

Дослідження структури фрагменту обода залізничного колеса із сталі 65Г (виробленого на ВАТ «Виксунський металургійний за-

вод»), підданого втомному руйнуванню в процесі експлуатації, проводили на електронному мікроскопі при просвічуванні зразка. Вивчали мікроструктуру зразка на відстані 15 мкм (у безпосередній близькості від поверхні втомного руйнування), 10 і 5 мкм від поверхні катання.

Експериментальні результати та їх обговорення

1. Вихідна структура сталі У10. На рис. 3.18 наведені електронні мікрофотографії структури сталі У10, підданій дифузійному розпаду при температурі ізотермічної витримки 500 °С, а також додатковому відпалу при 650 °С протягом 10 хв. При температурі 500 °С в сталі формується дисперсна структура тонкопластинчастого перліту з міжпластинчастою відстанню $\lambda = 0,08\text{--}0,14$ мкм (рис. 3.18, *а*) і розмірами колоній 5–15 мкм [38]. Короткочасний (10 хв.) відпал при 650 °С не призводить до видимих змін у морфології карбідної фази: відсутня сфероїдизація та коалесценція цементиту (рис. 3.18, *б*).

2. Особливості руйнування сталі У10 при циклічному розтягуванні. У таблиці. 3.1 наведені дані про вплив температури ізотермічного розпаду і тривалості подальшого відпалу на число циклів до руйнування при циклічному розтягуванні сталі У10. Відзначимо істотно меншу кількість циклів до руйнування (близько 43 тис.), яке витримав зразок із структурою «свіжого» (без відпалу) тонкоплас-

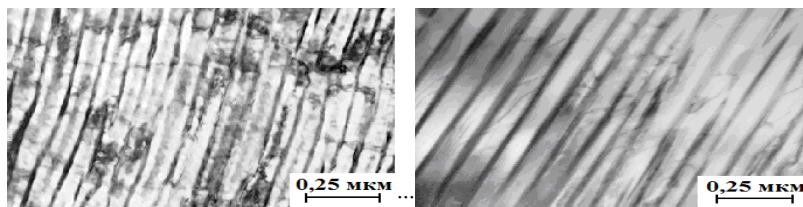


Рис. 3.18. Електронні мікрофотографії (ПЕМ) вихідної структури сталі У10: *а* – тонкопластинчастий перліт, *б* – тонкопластинчастий перліт після короткочасного відпалу

тинчастого перліту в порівнянні із зразком зі структурою тонкопластинчастого перліту, підданого додатковому короткочасному докри-

тичному відпалу протягом 10 хв., що витримав близько 700 тис. циклів навантаження. Це обумовлено тим, що «свіжий» тонкопластинчастий перліт володіє надрівноважним вмістом вуглецю ($\sim 0,06$ мас. %) у феритній складовій, високим рівнем внутрішніх мікронапружень (пов'язаних із величиною мікрспотворень кристалічної решітки) і підвищеною дефектністю цементиту, яка характеризується невідповідністю стехіометричного складу карбиду Fe_3C , наявністю у цементиті дислокацій, субструктури, планарних дефектів, мікродвійників і дефектів упаковки. Свіжий тонкопластинчастий перліт у високовуглецевій сталі володіє також низькою ударною в'язкістю.

Результати структурного аналізу показують, що при багатоцикловій втомі (розтягування з величиною напружень в циклі нижче за макроскопічну межу текучості) в сталі У10 із структурою тонкопластинчастого перліту протікають помітні структурні зміни. Вони спостерігаються навіть на значному видаленні від зони втомного зламу, коли виключений вплив циклічної деформації, що відбувається в процесі утворення втомної тріщини (рис. 3.19–3.20).

Структура тонкопластинчастого перліту, піддана циклічному навантаженню, в цілому, зберігає пластинчасту будову (рис. 3.20, *а*), проте в деяких колоніях сталася інтенсивна фрагментація, дроблення і часткова сфероїдизація цементитних пластин (вказано стрілкою на рис. 3.20, *а, б*).

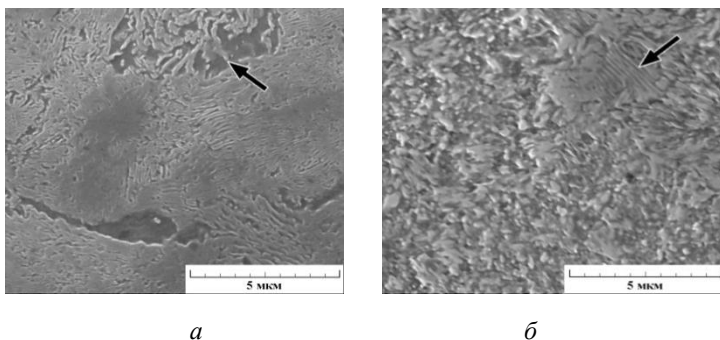


Рис. 3.19. Електронні мікрофотографії (РЕМ) структури після циклічного навантаження сталі У10 з вихідною структурою: тонкопластинчастого перліту до (*а*) і після (*б*) короткочасного відпалу

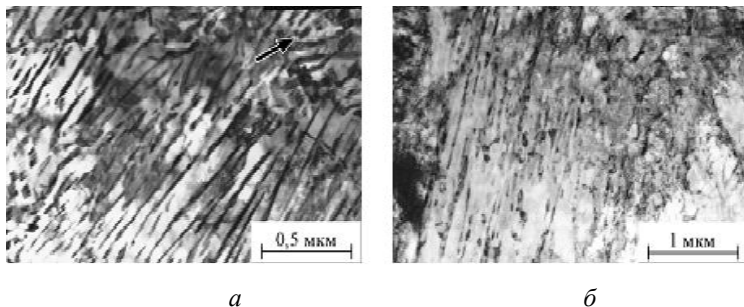


Рис. 3.20. Електронні мікрофотографії (ПЕМ) тонкої структури після циклічного навантаження сталі У10 з вихідною структурою *а* – тонкопластинчастого перліту і *б* – після короткочасного відпалу цементиту

На електронограмі (див. рис. 3.21, *а*) видно, що окремі фрагменти мають одну орієнтацію.

Найбільш деформовані пластини цементиту на кордонах колоній (вказано стрілкою на рис. 3.21, *в*), ймовірно, унаслідок того, що дислокації, перерізаючи цементитні пластини, не можуть здолати субкордонів в перліті і, гальмуючи на них, викликають зростання напружень. В окремих ділянках цементитні пластини присутні як сліди, що свідчить про часткову дисоціацію (розчинення) цементиту (рис. 3.21, *г*). Це може бути пов'язано з ефектом динамічного деформаційного старіння. Даний ефект, обумовлений переходом атомів вуглецю з тонких цементитних частинок в розчин в активних смугах ковзання, це спостерігали при циклічному навантаженні загартованих і відпущених вуглецевих сталей, які містять численні тонкі цементитні пластинки. Реакція динамічного старіння має низьку енергію активації (близько 0,5 еВ) і протікає навіть при температурі втомних випробувань -20°C . Підвищену схильність тонкопластинчастого перліту до розчинення (у порівнянні з грубопластинчастим і глобулярним перлітом) спостерігали при об'ємній пластичній деформації, інтенсивній деформації зсуву під тиском і фрикційному навантаженні.

Короткотерміновий (10 хв.) відпал тонкопластинчастого перліту призводить до зростання циклічної міцності сталі ($N = 706391$), що може бути обумовлено усуненням підвищеного твердорозчинного зміцнення фериту, частковим зменшенням дефектності цементиту і помітною релаксацією внутрішніх мікронапружень (зменшення мікроспотворень решіток). Після короткочасного (10 хв.)

відпалу тонкопластинчастого перліту циклічне навантаження призводить до істотної зміни структури: на більшій частині аналізованої поверхні шліфа спостерігається сфероїдизація та коалесценція цементиту (рис. 3.20, б; 3.21, д, е).

Лише окремі колонії перліту, що відпалюється, зберігають пластинчасту будову (вказано стрілкою на рис. 3.21, б). Сфероїдизовані фрагменти цементитних пластин не зазнали розорієнтації та знаходяться в одному положенні, наведеному на рис. 3.21 д, е. На електронній мікрофотографії (рис. 3.21, ж) спостерігається сильноподформована структура перлітових колоній: тут можна бачити ділянки, в яких у результаті втомних випробувань деякі з цементитних пластин зазнали розчинення. У феритній складовій перліту в результаті втомних випробувань пройшла полігонізація (рис. 3.21, з).

Процес сфероїдизації розвивається і в невідпаленому тонкопластинчастому перліті (див. рис. 3.20, а, 3.21, а, б), хоча і в значно меншою мірою, що може бути наслідком малої тривалості циклічного навантаження до руйнування зразка ($N = 43270$). Розвиток процесу сфероїдизації цементиту свідчить про прискорення дифузії атомів вуглецю і заліза при циклічному навантаженні перлітової сталі. Цьому можуть сприяти пружні розтягуючі напруження, що виникають при випробуваннях на циклічне розтягування, а також розвиток мікропластичної деформації матеріалу (за відсутності макроскопічної деформації зразка в умовах багатоциклової втоми). За даними багаточисельних досліджень, навіть при вельми малих амплітудах змінного навантаження залежність між напруженнями і деформаціями в металах не залишається лінійною, і при представленні результатів таких досліджень у координатах напруження–деформація спостерігається замкнута петля механічного гістерезису. Частина енергії, що визначається площею петлі гістерезису, витрачається в металі на незворотні процеси. При вельми малих рівнях напружень площа петлі гістерезису не залежить від амплітуди змінного навантаження, а залежить, у першу чергу, від швидкості навантаження. Залежність між напруженнями і деформаціями може бути подана, наприклад, у вигляді залежності Фойгта: $\sigma = E\varepsilon + \beta_1(d\varepsilon/dt)$, де t – час, β_1 – параметр.

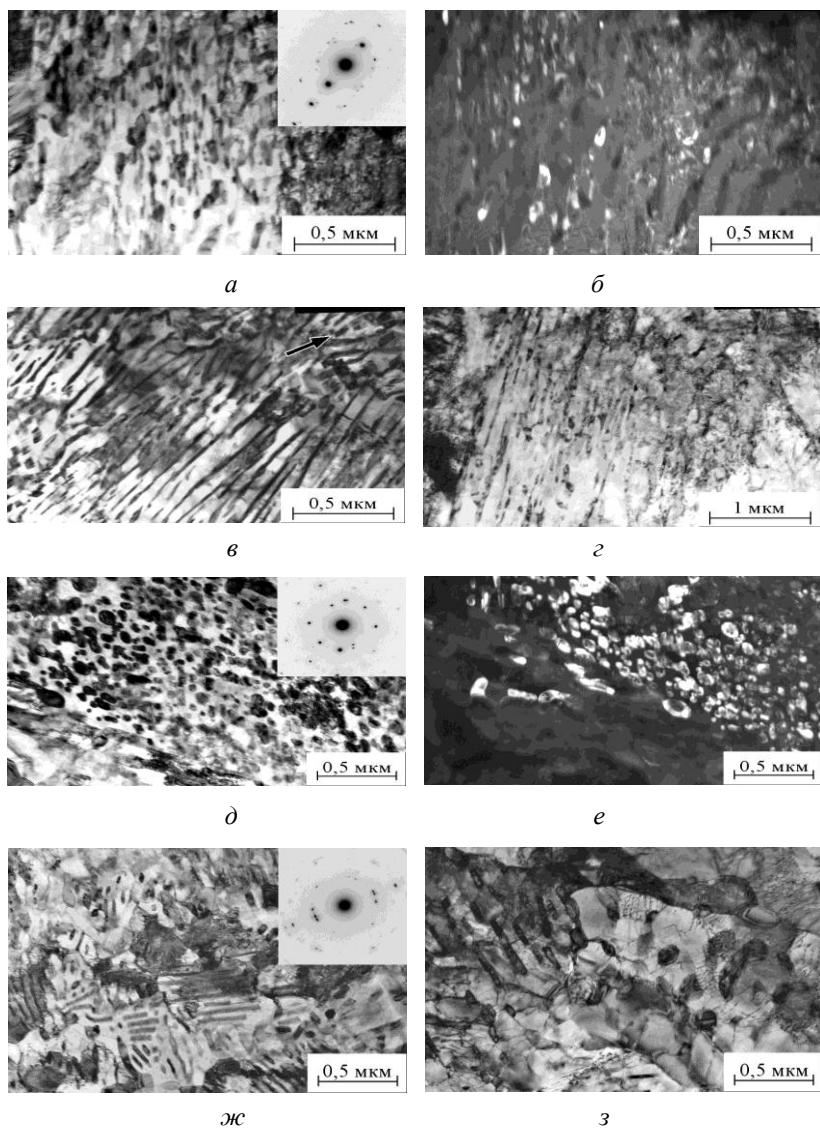


Рис. 3.21. Електронні мікрофотографії (ПЕМ) тонкої структури після циклічного навантаження сталі У10 з вихідною структурою: *a–г* – тонкопластинчастого перліту до і після (*д–з*) після короткочасного відпалу (*б, е* – темнопольне зображення в рефлексії цементиту)

Закономірності зміни непружної деформації $\Delta\epsilon$, залежно від числа циклів навантаження і напружень для різних матеріалів, неоднакові та мають дуже складний характер. Якщо виділяють п'ять типів зміни непружної деформації із збільшенням числа циклів навантаження, і, відповідно, умовно розділяють матеріали на такі, що циклічно зміцнюються, зменшують свою міцність, стабільні і матеріали із складним законом зміни непружних деформацій. До останніх відносять вуглецеві та деякі леговані сталі. Залежно від рівня напруження, що діє, а за деякими даними, і частоти навантаження, механізм деформації може змінюватися і переходити від одного типу залежності $\Delta\epsilon - N$ до іншого.

Таким чином, у процесі циклічного навантаження в матеріалі накопичується залишкова пластична деформація, величина якої залежить від числа циклів і механізму деформації за даних умов навантаження. При циклічному навантаженні з напруженням вище межі витривалості, але близькими до нього, у полікристалічних матеріалах спостерігаються групи пластично деформованих зерен, число яких у кожній групі збільшується із зростанням числа циклів навантаження, тобто йде формування смуг Чернова-Людерса. При цьому величина залишкової деформації, що накопичується в процесі циклування, може на порядок і більше перевищувати пластичну деформацію при статичному навантаженні з тим же рівнем напружень [33]. Відзначимо, що в роботі [34] спостерігали смуги ковзання, типові для випадку пластичної деформації металу, в мікроструктурі поверхневого шару колеса після експлуатації.

У процесі втомного пошкодження велику роль відіграє також осередкове тепловиділення в мікрооб'ємах (в першу чергу, несприятливо орієнтованих відносно діючих навантажень), які піддаються мікродеформаціям [35]. У результаті локального підвищення температури міцність матеріалу в мікрооб'ємах знижується, що полегшує утворення нових пластичних зрушень, які, у свою чергу, сприяють подальшому підвищенню температури. Наприклад, у загартованих сталях мікронагрів викликає локальну відпустку і виникнення в перенапружених мікрооб'ємах матеріалу структури сорбіту із зниженою міцністю, у порівнянні з мартенситом [35]. Відзначимо, що експериментальне визначення температури в мікрооб'ємах представляє значні труднощі. Як правило, температура зразка, вимірювана в процесі випробувань, віднесена

до всієї маси зразка. При цьому температура в локальних активних смугах ковзання, на яких відбувається розсіяння енергії, може бути значно вищою, ніж у зразку в цілому [24]. При динамічному високошвидкісному стискуванні вуглецевої сталі зростання температури в адіабатичних смугах зсуву досягало 1180 °С [36]. Через це може бути перспективним використання сучасних методів діагностування втомного пошкодження, одним з яких є інфрачервона термографія [30, 37].

Таким чином, сфероїдизація структури тонкопластинчастого перліту при втомному навантаженні може бути обумовлена не лише пружними розтягуючими напруженнями і мікропластичною деформацією, а й ефектами локального нагріву, також прискорюючими дифузію. При цьому слід враховувати, що деформація перліту, яка підвищує щільність дефектів у феритній і цементитній фазах, сприяє сфероїдизації при значно нижчих температурах нагріву [32]. Характер структурних змін (див. рис 3.20, 3.21) також показує, що можливе підвищення температури в ході втомного навантаження не перевищило температуру А1.

На рис. 3.22 наведені електронні мікрофотографії зламів у зоні втомного зростання тріщини після втомного руйнування зразків сталі У10 з перліговими структурами різної морфології. Втомний злам сталі із структурою тонкопластинчастого перліту (рис. 3.22, *а*) характерний для структури пластинчастого перліту [38] і свідчить про крихке руйнування зломом. Втомний злам сталі із структурою тонкопластинчастого перліту, підданого короткотерміновому (10 хв) відпалу при 650 °С, разом із елементами крихкого руйнування зломом характеризується наявністю пір (рис. 3.22, *б*), які відрізняються від звичайних ямок в'язкого руйнування тонкопластинчастого перліту, що відпалюється, в умовах статичного розтягування.

Характер втомних зламів зразків з мікроструктурою тонкопластинчастого перліту, мабуть, обумовлений тим, що втомна тріщина часто змінює свій напрям. Електронно-мікроскопічне дослідження тріщини у тонкому лабораторному зразку [35] показало, що вона поширюється прямолінійно уздовж площини цементитних пластинок. На кордонах колоній і субколоній перліту, напрям трі-

щини змінюється, і в сусідній колонії тріщина також поширюється уздовж пластин цементиту.

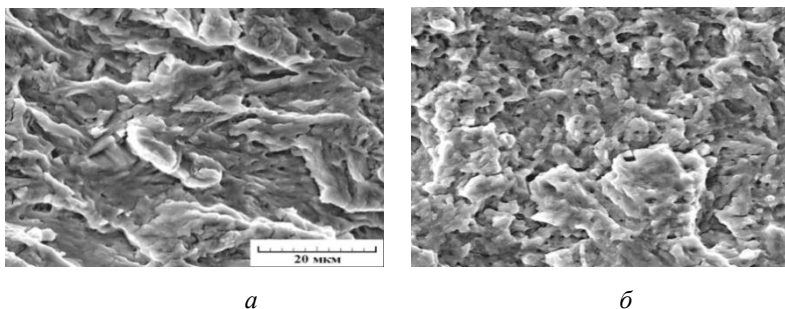


Рис. 3.22. Електронні мікрофотографії (РЕМ) зламів у зоні втомного зростання тріщини після втомного руйнування зразків сталі У10 з вихідною структурою: тонкопластинчастого перліту до (а) і після короткочасного (б) відпалу

Важливо відзначити, що втомний злам зразка із структурою короткочасно відпалювального (10 хв.) перліту (див. рис. 3.22, б), містить численні характерні пори, пов'язані, вочевидь, з переважанням сферойдизованих цементитних часток в структурі, що сформувалася в зразку, який відпалювався, при втомному розтягуванні до розвитку головної тріщини, що поширювалася, переважно, у феритної матриці. Подібні численні пори не спостерігаються на поверхні втомного руйнування зразка із вихідною структурою невідпаленого тонкопластинчастого перліту (див. рис. 3.22, а), в якому після випробувань зберігається, переважно, пластинчаста морфологія (див. рис. 3.21, а).

Особливості поширення втомної тріщини в перліті виявляються і при відсутності втомних борозенок (див. рис. 3.22). Борозенки вважаються типово втомним рельєфом, характерним для алюмінієвих і титанових сплавів, заліза і низькоміцних маловуглецевих сталей. Набагато рідше борозенки спостерігаються у конструкційних сталях середньої та високої міцності, в яких втомна тріщина може поширюватися за механізмами «статичного» типу (транскристалігний скол, інтеркристалігний скол, в'язкий механізм з утворенням ямок і гладких поверхонь розщеплювання матеріалу).

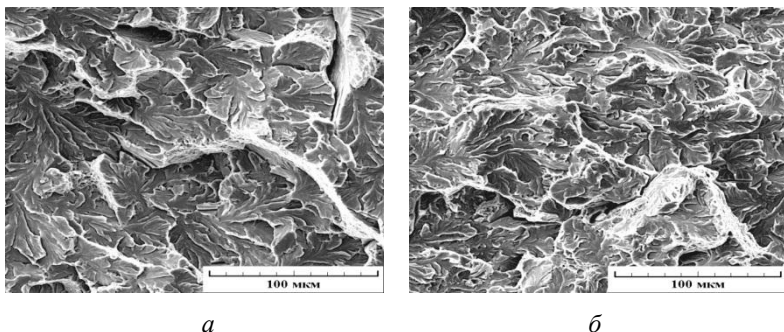


Рис. 3.23. Електронні мікрофотографії (РЕМ) зламів у периферійній зоні (зоні долома) після втомного руйнування зразків сталі У10 з вихідною структурою: тонкопластинчастого перліту до (а) і після (б) короткочасного відпапу

У зоні долому втомних зломів (рис. 3.23) спостерігається якісна подібність характеру руйнування для всіх даних структурних станів (тонкопластинчастого і відпаленого тонкопластинчастого перліту). Механізмами руйнування є поєднання відриву із злиттям мікропор. При цьому доля в'язкого руйнування виявилася меншою, ніж у периферійній зоні зламів зразків після випробувань на статичне розтягування.

3. Особливості руйнування колеса із сталі 65Г, підданого втомному руйнуванню в процесі експлуатації. На рис. 3.23, б показаний зовнішній вигляд фрагмента обода колеса, що відшарувався, з боку руйнування.



Рис. 3.24. Вигляд фрагмента обода колеса, що відшарувався, з боку поверхні руйнування

Товщина фрагмента, що відшарувався, складає 15–25 мкм, тобто руйнування сталося по шару металу, що відстояв від поверхні катання на 15–25 мкм. Внутрішня поверхня, по якій сталося відшаровування, має характерний для втомного руйнування вигляд. На ній присутні чотири осередки втомного руйнування у вигляді майданчиків, розташованих перпендикулярно до поверхні катання і орієнтованих паралельно площини колеса. Осередки руйнування є флокенами. На поверхні руйнування видно так звані борозенки втомного руйнування у вигляді концентричних ліній, що поширюються в різні боки від осередків руйнування (див. рис. 3.24).

Дослідження колеса, підданого втомному руйнуванню в процесі експлуатації, також виявили помітні зміни у тонкій структурі. Електронно-мікроскопічні дослідження структури обода колеса показали, що на відстані 15 мкм від поверхні катання, тобто поблизу поверхні руйнування, перліт відрізняється високою дисперсністю, зустрічаються ділянки з пластинчастою (рис. 3.25, *а*) і зернистою (рис. 3.25, *б, в*) будовою цементиту.

Надлишковий ферит присутній на кордонах колишніх аустенітних зерен (див. рис. 3.25, *а*).

У шарі, що знаходиться на відстані 10 мкм від поверхні катання добре помітні ділянки із структурою фериту, що складаються з дрібних (0,5–2 мкм) субзерен (рис. 3.26, *а*). Аналіз електронограми (рис. 3.26, *б*) показав, що розорієнтація мікрокристалітів складає 7–10 градусів. На електронограмі присутні безліч рефлексів, що належать віддзеркаленням від кристалографічних площин $\{110\}\alpha$ і $\{211\}\alpha$ (рис. 3.26, *в*).

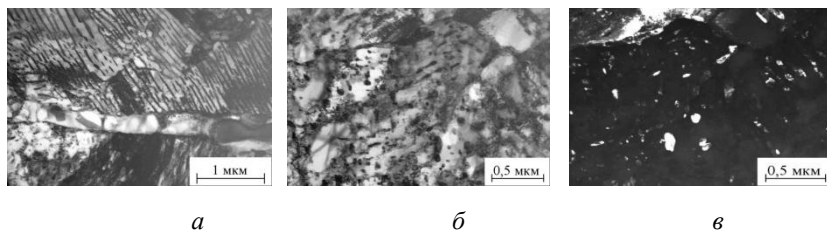


Рис. 3.25. Електронні мікрофотографії (ПЕМ) мікроструктури обода колеса на відстані 15 мкм від поверхні катання: *а, б* – світлопольні зображення; *в* – темнопольне зображення в рефлексі цементиту

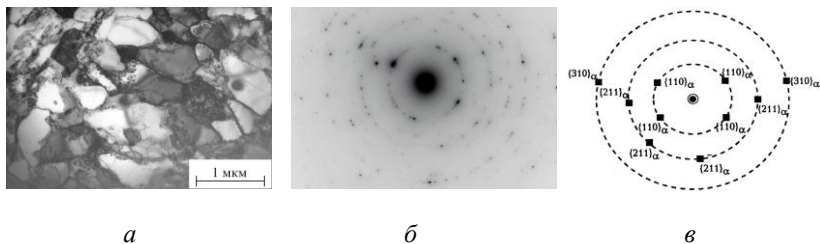


Рис. 3.26. Електронні мікрофотографії (ПЕМ) мікроструктури обода колеса на відстані 10 мкм від поверхні катання: *а* – світлопольне зображення; *б* – електронोगрама; *в* – схема розшифровки електронोगрами

На відстані 5 мкм від поверхні катання таких феритних ділянок із субзеренною будовою стає більше (рис. 3.27, *а*), що свідчить про їх деформацію, яка відбувається в процесі експлуатації. У перліті, розміщеному поряд з таким феритом, також можна відмітити, що сталися процеси дроблення і розорієнтації цементитних пластин (рис. 3.27, *б*, *в*). Феритна складова такого перліту також помітно поділяється на блоки, в ній відбувається початкова стадія полігонізації.

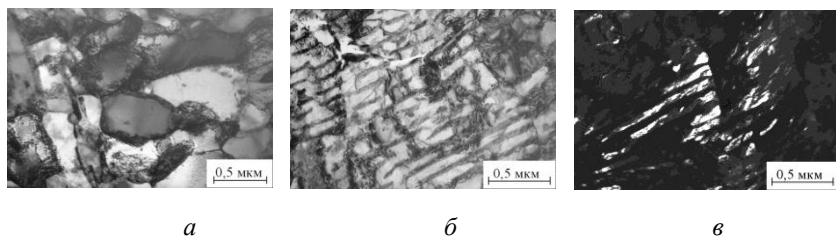


Рис. 3.27. Електронні мікрофотографії (ПЕМ) мікроструктури обода колеса на відстані 5 мкм від поверхні катання: *а*, *б* – світлопольне зображення; *в* – темнопольне зображення в рефлексії цементиту

Таким чином, можна зробити висновки, що виявлені у фрагменті обода залізничного колеса структурні зміни пов'язані з деформацією і нагрівом металу до субкритичних температур, при яких прискорювалися процеси дроблення цементитних пластин і утворення окремих субзерен фериту. Спостерігається подібність струк-

турних змін у залізничному колесі, які протікають в процесі експлуатації, та в зразках із сталі У10, підданих циклічному розтягуванню.

Висновки

За результатами електронно-мікроскопічного структурного аналізу встановлено, що при циклічному розтягуванні з контрольованою величиною напружень $\Delta\sigma = 2\sigma_a = 0,7\sigma_{0,2}$ (де $\sigma_{0,2}$ – умовна межа текучості при статичному розтягуванні) у сталі У10 з різними перліговими структурами протікають помітні структурні зміни навіть на значному (10 мкм) віддаленні від зони втомного зламу. Найбільш істотні зміни зафіксовані в короткочасному (10 хв.) що відпалюється при 650 °С тонкопластинчастому перліті, де разом із фрагментацією і розчиненням цементитних пластин відбувається їх інтенсивна сфероїдизація, а також полігонізація феритної складової. У невідпаленому тонкопластинчастому перліті сфероїдизація проходить в обмеженому об'ємі унаслідок малої тривалості циклування до руйнування.

Сфероїдизація дисперсних цементитних пластин при циклічному розтягуванні в умовах багатоциклової втоми обумовлена спільною дією пружних розтягуючих напружень, мікропластичної деформації та можливих ефектів локального нагріву, прискорюючих дифузію атомів заліза і вуглецю. Структура, що сформувалася в процесі втомних випробувань, визначає вигляд зламів, а, отже, і особливості руйнування перлігової сталі. Таким чином, при вивченні втоми металів може бути ефективно використаний комплексний підхід, що включає взаємозв'язок структурних змін при багатоцикловій втомі з характером руйнування і величиною циклічної міцності.

Встановлена подібність структурних змін тонкопластинчастого перліту в лабораторних зразках при циклічному розтягуванні та в реальному залізничному колесі в умовах експлуатації. Це свідчить про доцільність використання запропонованого комплексного підходу при вирішенні задач вдосконалення технологій термічної обробки і підвищення експлуатаційної надійності залізничних рейок і коліс.

Контрольні запитання до розділів 3.1.–3.6.

1. Чому дислокацію вважають неточковим дефектом у кристалі, додатковою кристалічною площиною, вставленою у кристалічну решітку?
2. Чому розрізняють крайові та гвинтові дислокації, дислокації невідповідності, а в окремих випадках дислокації утворюють дислокаційні петлі?
3. Чому кожна дислокація характеризується вектором Бюргерса?
4. Чому густину дислокацій у кристалі вимірюють на одиницю площі, а рухом дислокацій пояснюється пластичність матеріалів?
5. Пояснити, чому дислокації в матеріалах напівпровідникової електроніки обумовлюють погіршення властивостей матеріалів, і чому кристали намагаються виростити з якомога меншою густиною дислокацій?
6. Чому дислокації покращують пластичність сталей, і навіщо залізо куять, щоб збільшити густину дислокацій у ньому?
7. Чому тимчасові відхилення виникають у разі дії на кристал механічних, теплових і електромагнітних коливань, проходження через кристал потоку швидких частинок?
8. Чому до постійної недосконалості належать точкові дефекти (міжвузлові атоми, вакансії, домішки) в усіх трьох вимірах, а їх розміри по всіх напрямках не більше декількох атомних діаметрів?
9. Чому до постійної недосконалості належать лінійні дефекти (дислокації, ланцюжки вакансій і міжвузельних атомів), що мають атомні розміри у двох вимірах, а у третьому – вони значно перевищують розмір, який можна порівняти з довжиною кристала?
10. Чому до постійної недосконалості належать плоскі, або поверхневі, дефекти (кордони зерен, кордони самого кристала), що перебувають лише в одному вимірі?
11. Чому до постійної недосконалості належать об'ємні дефекти, або макроскопічні порушення (закриті й відкриті пори, тріщини, вкраплення сторонньої речовини), які мають порівняно великі розміри, несумірні з атомним діаметром, у всіх трьох вимірах?
12. Чому домішки у решітках наявні завжди, оскільки сучасні методи очищення кристалів не дозволяють ще отримувати кристали із вмістом домішкових атомів менше 10 в см^{-3} ?

13. Як точкові дефекти підвищують енергію кристала, оскільки на утворення кожного дефекту було витрачено певну енергію?
14. Чому точковий дефект можна розглядати, у першому наближенні, як центр стискування або розширення у пружному середовищі?
15. Як для отримання фіксованих концентрацій вакансій і керування з їх допомогою процесами застосовують гарт металу (різке охолодження після високих температур), пластичну деформацію, опромінення швидкими нейтронами тощо?
16. Чому особливу увагу дослідники приділяють таким дефектам у кристалах, які називають дислокаціями (зачеплень, зміщень)?
17. Чому краєві дислокації виглядають так, немов у досконалу кристалічну вставлена ще одна додаткова площина, яка перпендикулярна кресленню і не має продовження у нижній частині кристала?
18. Чому неповну атомну площину називають екстра площиною?
19. Чому довжина дислокацій становить декілька тисяч періодів ґрат, причому вони можуть згинатися у вигляді спіралі, петлі тощо?
20. Чому зайвий атомний шар (екстраплощина) діє як клин, згинаючи ґрати довкола свого нижнього краю в середині кристала?
21. Чому область недосконалості кристала довкола краю екстра площини називають крайовою дислокацією?
22. Чому, на відміну від крайової дислокації, яка завжди перпендикулярна вектору зміщення, гвинтова дислокація паралельна вектору зміщення?
23. Чому крайова дислокація у певній кристалографічній площині може бути утворена зсувом лише цією площиною, а гвинтова може утворитися при зсуві будь-якою кристалографічною площиною що містить лінії дислокації, будь-якою поверхнею, яка закінчується на цій лінії?
24. Чому дислокації, маючи підвищену рухливість, самі здатні стати джерелом нових дислокацій?
25. Чому переміщуються дислокації двома способами: ковзанням або дифузією?

26. Чому саме дислокації розміщені по кордонах блоків, є тими дефектами, усунення яких підвищує міцність матеріалу?
27. Чому під час взаємної зустрічі лінійних дислокацій їх кількість може збільшитися, і, переплітаючись, вони утворюють ніби сплутані нитки, тоді сталь зміцнюється, і, якщо деформація продовжуватиметься, то вона буде крихкою?
28. Чому метал, зміцнений деформацією, може набути вихідного «м'якого» стану відпалом – нагрівом до повної або часткової рекристалізації, і чому при цьому більшість дислокацій зникає?
29. Чому теорія дислокацій є важливою під час розгляду фізичних і фізико-хімічних явищ у твердому тілі?
30. Чому реальні кристали містять велику кількість точкових, лінійних і планарних дефектів, які й визначають основні механічні властивості кристалів?
31. Чому лінійні дефекти називають дислокаціями, а серед планарних дефектів у монокристалах передусім називають кордони між зернами або мозаїчними блоками, зокрема, між мозаїчними блоками з малими кутами взаємної розорієнтації?
32. Чому планарним дефектами є і смуги ковзання (площини ковзання), що утворюються у разі пластичної деформації кристала?
33. Як реальна дислокація за характером механічних напружень в ядрі може бути і змішаною, тобто частково крайовою і частково гвинтовою?
34. Чому гвинтова дислокація є дещо складнішим порушенням порядку, ніж крайова?
35. Чому для крайової дислокації властивий взаємно перпендикулярний напрямок вектора Бюргерса і лінії дислокації, а для гвинтової – взаємно паралельний напрямок?
36. Яке розміщення дислокацій інколи називають *дислокаційною силою*?
37. Чому рух (ковзання) дислокації в об'ємі кристала розглядається ніби воно відбувається у безперервному однорідному середовищі, не враховуючи періодичності ґрат?
38. Чому в сильно деформованих кристалах щільність дислокацій може досягнути 10^{11} – 10^{12} дислокацій/см², а у добре обпалених кристалах (природних, штучних) – до 10^2 – 10^3 дисл/см² і менше?

39. Чому місце виходу дислокації на поверхню кристала є центром реакції розчинення?
40. Чому автокаталітичний розвиток процесу розчинення підсилює переважний характер того, що труїть в області виходів дислокацій чому це обумовлює створення на поверхні кристала довкола виходу дислокації так званої «ямки того, що труїть»?
41. Чому в певних випадках має місце електрохімічна дія домішкових атомів кристала на процеси розчинення в ділянці виходу дислокацій на поверхню?
42. Чому до складу протравлювачів вводять речовини, що адсорбуються на поверхні кристала і забезпечують велику контрастність виявлення виходів дислокацій?
43. Чому, коли на діаграмі немає явно вираженого майданчика плинності, за межу плинності умовно беруть значення напружень, за яких залишкова деформація $\epsilon_{\text{ост}} = 0,002$ або 0,2 %?
44. У чому полягають відмінності між діаграм умовних та дійсних напружень, утворення шийки?
45. Чому побудова діаграми *розтягування–стискування* є основною задачею випробувань на *розтягування–стискування*?
46. Чому здатність матеріалу отримувати великі залишкові деформації, не руйнуючись, називають пластичністю?
47. Чому протилежною до пластичності є крихкість, тобто здатність матеріалу руйнуватися без утворення помітних залишкових деформацій?
48. Чому до крихких матеріалів належать чавун, високовуглецева інструментальна сталь, скло, цегла, каміння?
49. Пояснити властивості матеріалів, здатних сприймати під час розтягування більші навантаження, ніж під час стискування.
50. Чому крихке скло здатне, внаслідок тривалої дії навантаження за нормальної температури, набувати залишкових деформацій, а пластичні матеріали, зокрема, маловуглецева сталь, під впливом різкого ударного навантаження проявляють крихкі властивості?

3.7. Повзучість, методи опору повзучості

Повзучість – повільна деформація тіла під дією постійного навантаження. Інколи цей термін використовують у загальнішому сенсі для позначення непружних процесів зміни в часі деформацій і напружень у тілах різної природи, таких як пластики, гірські породи, бетон, органічні матеріали, лід тощо. Вивченням повзучості та, взагалі, деформацій і текучості таких матеріалів займається реологія. Класична область досліджень теорії повзучості – це деформації металів і сплавів при високих температурах.

Основний ефект можна спостерігати в такому досліді: зразок, що перебуває при досить високій температурі, піддається дії постійного навантаження розтягування, в процесі експерименту записується деформація як функція часу.

Типова крива повзучості наведена на рис. 3.28.

Вертикальний відрізок *OA* відображає миттєву деформацію у момент додавання навантаження; ділянка кривої *AB* дає зростання деформації в часі при постійному навантаженні, *AB* – ділянка несталої повзучості, після якої настає стала повзучість із постійною швидкістю, яка істотно залежить від величини прикладеного напруження. Третя ділянка *CD* характеризується зростанням швидкості та закінчується руйнуванням зразка. Деформації повзучості аналогічні пластичним деформаціям з однією відмінністю: якщо повністю розвантажити зразок, то виявляється явище повернення або зворотної повзучості (рис. 3.29): у момент розвантаження миттєво зникає початкова пружна деформація (відрізок *BC*); після цього ненавантажений зразок продовжує коротшати, і крива *CD*, що має горизонтальну асимптоту *ED*, ілюструє цей процес. Зазвичай, деформація повернення складає невелику долю деформації повзучості та в розрахунках нею зазвичай нехтують.

На рис. 3.30 наведено якісно схожі сімейства кривих: перше є типовою кривою повзучості, побудованою в експериментах при однаковій температурі, але при різних напруженнях; друга – при однакових напруженнях, але різних температурах.

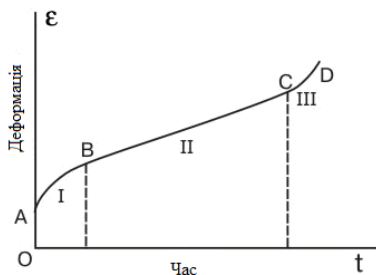


Рис. 3.28. Типова крива повзучості

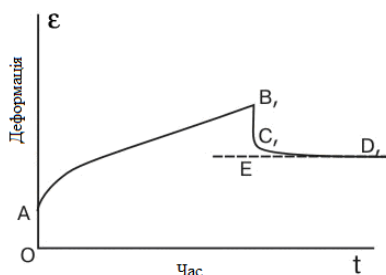


Рис. 3.29. Явище повернення або зворотної повзучості

Швидкість повзучості на сталій ділянці істотно залежить від температури і від напруження, що діє. Якщо апроксимувати статичною функцією експериментальну залежність швидкості від напруження, то виявляється, що показник n в різних випадках має величину від 3 до 12. Це означає, що рівняння, які описують повзучість металів при високих температурах мають бути суттєво нелінійними, тому методи реології, що використовують, в основному, лінійні та близькі до лінійних рівнянь, не використовуються в теорії повзучості металів, яка історично розвивалася незалежно від реології та була логічно пов'язана швидше з теорією пластичності металів як пластичність при високих температурах.

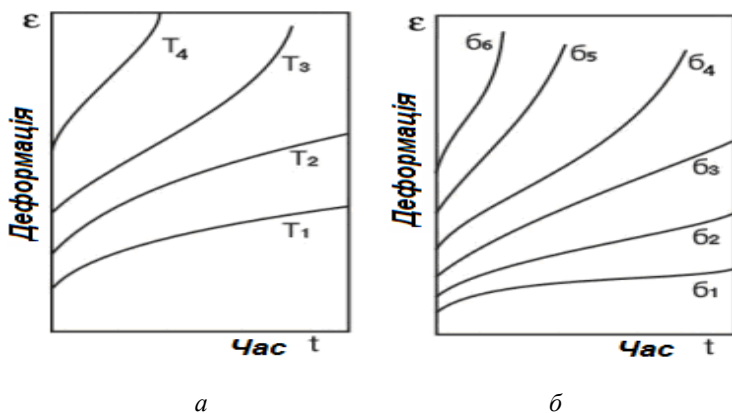


Рис. 3.30. Типові криві повзучості при різних температурах

Релаксацією напружень називається процес зменшення у часі напружень в тілі; класичний досвід щодо релаксації полягає у тому, що зразок швидко розтягують до деформації ϵ і фіксують у цьому стані. Якщо температура досить велика, для того, аби в матеріалі відбувався процес повзучості, то виявляється зменшення напруження. Це означає, що зростання ϵ необхідне для зменшення напруження σ . Релаксацію напружень можна спостерігати і безпосередньо у досліді, який схематично можна уявити собі таким чином: нагрітий зразок навантажений, як показано на рис. 3.31, вагою чашки зі свинцевим дробом 1 .

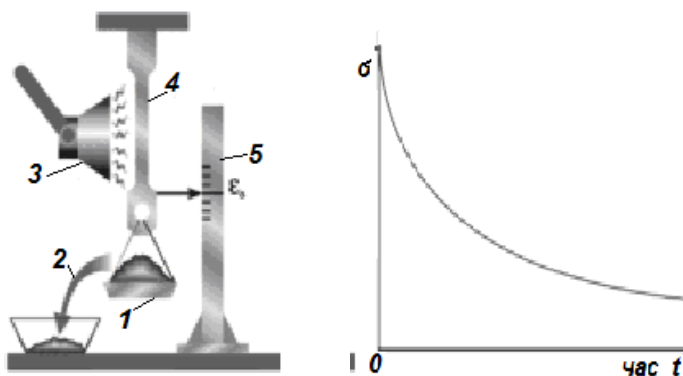


Рис. 3.31. Схема досліду релаксації напруження, де 1 – вага, 2 – частковий відбір ваги, 3 – нагрів зразка 4 , шкала 5 для виміру деформації і крива релаксації на діаграмі $\sigma = f(t)$

У момент навантаження виникає деформація ϵ , яка, за рахунок повзучості, починає збільшуватися. Як тільки це збільшення досягає відчутної величини ϵ_r , з чашки знімається така частина вантажу, щоб деформація зразка повернулася до первинної величини ϵ ; ця процедура повторюється потім протягом всього досліду. Звичайно, в реальних сучасних експериментальних установках використовуються автоматичні системи стеження. Результат досвіду представляється у вигляді графіка залежності напруження – час і називається *кривою релаксації* (див. рис. 3.31).

Повзучість при постійних напруженнях і релаксація при постійній деформації – це два граничні випадки, коли ж тіло знаходиться при високій температурі під дією заданої системи наванта-

жень, в ньому відбувається зміна, перерозподіл як деформацій, так і напружень. Якщо зовнішні навантаження не змінюються у часі, то в тілі переважну роль відіграє процес повзучості. Така ситуація характерна для теплових машин, особливо для газових турбін, оскільки турбінні лопатки піддаються тривалому навантаженню відцентровими силами, що діють в одному напрямі, – по радіусу диска. Оскільки зазор між лопатками ротора і корпусом стає досить малим, повзучість лопаток є одним з найважливіших чинників, що впливають на роботу турбіни. Другий чинник – це матеріал, з якого зроблені лопатки. Металознавці створили спеціальні сплави, які мають робочі температури 950–1000 °С. Теорія повзучості повинна вміти відповісти на питання – з якою швидкістю збільшується довжина лопатки, залежно від режиму роботи турбіни, і визначити час служби (ресурс) лопатки.

З повзучістю тісно пов'язане явище тривалої міцності. Визначення часу до руйнування – основна проблема теорії тривалої міцності, яка вивчає здатність матеріалу чинити опір руйнуванню при високих температурах в умовах повзучості. Говорячи про міцність споруди або деталі, що працює при нормальній температурі в стабільних умовах, які виключають повзучість, ми, по суті, говоримо, що руйнування не настане невизначено довго. Розрахунок по теорії тривалої міцності при заданому рівні напружень гарантує певний час, протягом якого руйнування не станеться.

*Вплив окисних плівок на повзучість.
Поліпшення опору повзучості*

Наявність на поверхні металу чужорідної плівки (спеціального покриття або шару оксидів) позначається на пластичній течії та повзучості. При випробуваннях металів на повзучість на повітрі та у вакуумі або в нейтральних середовищах не отримано однозначних результатів: у деякому інтервалі температур окислення не позначається на опорі повзучості, або швидкість повзучості у вакуумі була меншою, ніж при випробуваннях на повітрі. Вивчення впливу поверхневих плівок на швидкість повзучості металів має істотне значення через вживання жаростійких покриттів.

Як показали випробування, на повзучість зразків з технічно чистого алюмінію, із збільшенням товщини окисної плівки швид-

кість повзучості спочатку різко падає, а потім збільшується. Такий характер залежності швидкості повзучості від товщини плівки може бути пов'язаний з особливістю розвитку пластичної деформації в приповерхневих шарах металу. Наголошується, що пластична деформація на початку деформації охоплює лише тонкий поверхневий шар, товщиною порядку розміру зерна, а потім поширюється у внутрішні об'єми [39, 40].

Враховуючи первинну роль поверхневих шарів у розвитку пластичної деформації, можна передбачити, що щільність рухливих дислокацій у внутрішніх об'ємах металу і в зразку в цілому визначається інтенсивністю розмноження і переміщення дислокацій у приповерхневих зернах, від яких залежить утворення скупчень дислокацій на їх кордонах і поширення ковзання в зерна, віддалених від поверхні.

У приповерхневих зернах дислокації генеруються двома видами джерел – поверхневими і розташованими усередині зерна (внутрішніми). Як показали розрахунки, для збудження поверхневих джерел потрібна менша величина напружень, ніж для внутрішніх, тому поверхневі джерела продуктивніші. Через це, за відсутності поверхневої плівки при даних напруженнях, більшість з можливого числа активних площин ковзання, що перетинають з поверхнею металу, буде зайнята дислокаціями, поверхневими джерелами, що генеруються.

Поверхнева плівка блокує тим більшу частину поверхневих джерел, чим більша її товщина, тому зміна товщини плівки може різко змінювати співвідношення між числом поверхневих і внутрішніх джерел, що діють, у приповерхневих зернах, а отже, і співвідношенням між щільністю рухливих дислокацій, пов'язаних з цими двома видами джерел.

За наявності плівки на поверхні металу, щільність рухливих дислокацій може бути зменшена і як результат – буде зменшена повзучість.

3.8. Холодна, «тепла», гаряча деформації та їх призначення

Порівнюючи температури деформації та рекристалізації, можна визначити поняття гарячої та холодної деформації. Холодною деформацією є така, яку проводять при температурі, нижчій за температуру рекристалізації. Холодна деформація супроводжується зміцненням (клепанням) металу. Гарячою деформацією є така, яку проводять при температурі, вищій за температуру рекристалізації. Гаряча деформація теж викликає зміцнення металу – «гаряче клепання», але воно повністю або частково знімається рекристалізацією, що протікає при температурах обробки і подальшому охолодженні. Гарячу деформацію, залежно від складу сплаву і швидкості деформації, зазвичай, проводять при температурах $(0,7-0,75)T_{\text{пл}}$. Коли метал після деформації має частково рекристалізовану структуру, то таку обробку точніше називати неповною гарячою або теплою деформацією. Деформація холодна – пластична деформація, при якій відбувається деформаційне зміцнення та відсутнє зменшення міцності. Деформація неповна холодна – пластична деформація, при якій процес зміцнення супроводжується поверненням. Деформація неповна гаряча – пластична деформація, при якій процес зміцнення супроводжується поверненням і частковою рекристалізацією. Деформація гаряча – пластична деформація, при якій процес зміцнення супроводжується поверненням та повною рекристалізацією, тобто повним зниженням міцності.

Сучасна техніка пред'являє підвищені вимоги до матеріалів. Вони мають бути багатофункціональними і дешевими, технологічними в обробці і довготривалими в експлуатації. Ці вимоги задовольняють композиційні матеріали, в яких кожен з компонентів виконує певні функції. До таких матеріалів слід віднести деформований високоміцний чавун із направленими частками графіту. Останніми роками з такого чавуну виготовляють кулі помольних млинів, шестерні та зубчасті колеса, водо- і газопровідні труби, тонкий лист тощо [41, 42]. Багатофункціональність деформованого високоміцного чавуну обумовлена його структурою, в якій графітні частки у вигляді витягнутих пластин і ниток розміщені в металевій основі – фериті, бейніті або мартенситі.

Включення графіту додають матеріалу підвищену міцність, зносостійкість, опір корозії при низьких і високих температурах. Впливаючи на металеву основу деформованого чавуну шляхом подальшої термічної обробки, можна у широкому діапазоні формувати службові властивості виробів. У технології їх виготовлення важливу роль відіграє поєднання деформації та термічної обробки, завдяки чому, як і для сталі [43], скорочуються матеріальні і енергетичні витрати. Погоджуючись в оцінці перспективності деформації високоміцного чавуну, дослідники, в той же час, дають неоднозначні рекомендації відносно технологічних параметрів. При виборі температурного інтервалу гарячої деформації виходять з наступного. Верхню температуру нагріву обмежують через можливе оплавлення, і вона не перевищує 1100 °С. Нижня температура, як і при п्लющенні сталі, не опускається нижче 850 °С. Високий вміст в чавуні кремнію, що підвищує поріг рекристалізації, вимагає підвищення температури закінчення п्लющення. Тому рекомендують здійснювати гаряче п्लющення чавуну в температурному інтервалі 1050–950 °С. Порівняно вузький температурний інтервал гарячого п्लющення ускладнює технологію. Автори роботи [44] рекомендують обмежитися одним проходом з обтисканням 20–30 %. У інших роботах (наприклад, [45]) рекомендовано багатократне обтискання, що дозволяє отримувати тонкий аркуш (до 1 мм) з високою деформованістю і зварюваністю. Зміни в технології обробки високоміцного чавуну шляхом включення в неї гарячої деформації часто спричиняють за собою обмеження і в хімічному складі чавуну.

Виконані експериментальні дослідження поведінки високоміцного чавуну, 2,88 % С, що містив, 2,84 % Si, 0,78 % Mn і 0,048 % Mg, при холодному (20 °С), теплому (600 °С) і гарячому п्लющенні (1000 °С) клиноподібних зразків, дозволили уточнити раціональні параметри і виявити ряд особливостей формування структури і властивостей чавуну. Виявилось, що зміна форми графіту при п्लющенні перебуває у складній залежності від температури і міри обтискання. Залишаючись невеликими після малих і середніх обтискань, формозміни стають значними після обтискань 50–60 % і призводять до утворення тріщин при збільшенні обтискання до 70–75 %. Структура чавуну, що фіксується після п्लющення, має різний вигляд: у площині п्लющення графіт зберігає компакту фо-

рму (рис. 3.32, *а*), тоді як, на бічних поверхнях набуває вигляду дисків, витягнутих у напрямі перебігу металу, а при великих обтисканнях набуває і «хвостів» (рис. 3.32, *б*).

У поперечних перерізах прокату графіт має вигляд еліпсів (рис. 3.32, *в*). У багатьох перерізах графітних часток зберігається характерний для високоміцного чавуну *плеохроїзм*, що досить добре виявляється при перегляді в мікроскопі у поляризованому світлі. У графіті виявляються несущільності, які особливо помітні, якщо поверхня шліфа збігається з площиною плющення.

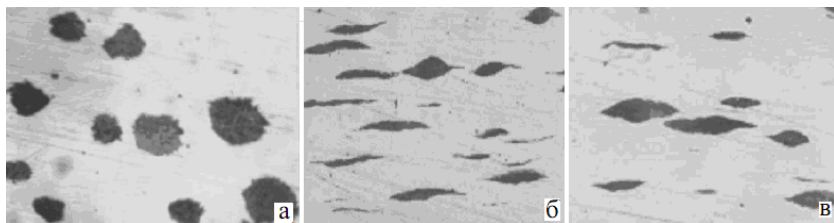


Рис. 3.32. Структура високоміцного чавуну після гарячої прокатки з обтисканням 60 %, $\times 500$, де *а* – у площині прокатки, *б* – на боковій поверхні, *в* – поперечному перерізі

На підставі аналізу плоских перерізів деформованого чавуну виконана комп'ютерна репродукція графітних часток і простежена її трансформація зі зміною параметрів плющення.

Для характеристики зміни механічних властивостей високоміцного чавуну під впливом плющення вимірювали твердість в різних перерізах заготовок. З наведених на рис. 3.33 даних про твердість в площині плющення, можна визначити, що холодна і тепла деформація зміцнює високоміцний чавун і тим більше, чим вищою є міра обтискання.

Подібний характер залежності твердості і слід було чекати, оскільки підвищення щільності дислокацій у фериті зміцнює чавун, незважаючи на трансформацію форми графіту від кулеподібної до пластинчастої. Як видно, перестроювання дислокацій при динамічній полігонізації, що має місце в теплокатаному чавуні, не знижує деформаційне зміцнення. Зміцнення має місце і при гарячому плющенні. Вплив наклепання металевої основи чавуну при гарячій деформації обмежений, оскільки через високу температуру слід чекати

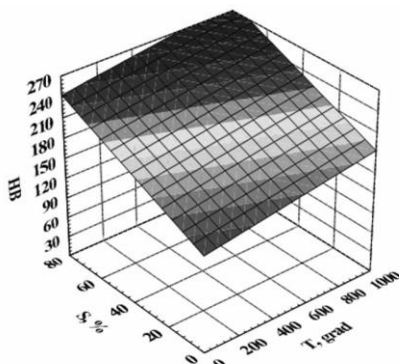


Рис. 3.33. Вплив температури і міри обтискання на твердість високоміцного чавуну

зниження міцності через розвиток динамічної полігонізації та рекристалізації. Напевно, зміцнення гарячедеформованого чавуну робить значний внесок у зміну форм графіту. З деформацією збільшується між фазна площа контакту графіту і матриці, що характеризується високою адгезією. Переміщення дислокацій в подібній системі пов'язане з додатковими труднощами, оскільки залежить від збільшення протяжності та енергоємності міжфазних поверхонь. Лише при високих мірах обтискання ($> 60\%$) помітний спад зміцнення, проте твердість і після великих обтискань завжди залишалася вищою за твердість вихідного чавуну. Таким чином, гаряче плющення високоміцного чавуну, незважаючи на динамічну рекристалізацію і зміну форм графіту, значно зміцнює чавун. Деформований високоміцний чавун слід розглядати як матеріал, в якому металева основа зміцнена графітом.

Складний характер зміни форми графіту в процесі деформації високоміцного чавуну є причиною формування анізотропії чавунних виробів. За отриманими нами даними, схильність до знеуглецювання і окислення залежить від орієнтації витягнутих графітних часток відносно випробовуваної поверхні. Механічні властивості деформованого чавуну також визначаються напрямом випробування. Чутливою до орієнтації графітних часток стає і корозійна стійкість деформованого чавуну в кислотах. Залежність властивостей чавуну від умов деформації використовують для підвищення стій-

кості виробів шляхом локальної зміни структури. Так, локалізацією деформації при гарячому пресуванні автомобільних шестерень з високоміцного чавуну вдалося підвищити їх контактну-втомну витривалість [42].

Наведені дані про структуру, властивості та вживання деформованого високоміцного чавуну свідчать про великі перспективи цього нового конструкційного матеріалу. В освоєнні його технології велику роль відіграють поєднання деформації та термічної обробки, завдяки чому вдається виготовляти складні за конфігурацією та відповідні вироби. Для масового застосування деформованого високоміцного чавуну з'являється необхідність у збільшенні його виробництва. До розв'язання цієї задачі слід залучити доменний чавун з кулеподібним графітом. Отримання цього чавуну виправдане через низький вміст сірки, а отже, і невеликими витратами на модифікування, яке покликане видалити сірку і кисень з розплаву і сприяти абнормальній кристалізації графітної евтектики. У донецькому регіоні є досвід виробництва відливаних високоміцного чавуну доменної плавки [47]. Багатофункціональність деформованого високоміцного чавуну обумовлена його структурою, в якій графітні частки у вигляді витягнутих пластин і ниток розміщені в металевій основі – фериті, бейніті або мартенситі. Включення графіту додають матеріалу підвищеної міцності, зносостійкості, опору корозії при низьких і високих температурах. Впливаючи на металеву основу деформованого чавуну шляхом подальшої термічної обробки, можна в широкому діапазоні формувати експлуатаційні властивості виробів. У технології їх виготовлення важливу роль відіграє поєднання деформації та термічної обробки, завдяки якому, як і для сталі [43], скорочуються матеріальні і енергетичні витрати. Погоджуючись в оцінці перспективності деформації високоміцного чавуну, дослідники, в той же час, дають неоднозначні рекомендації відносно технологічних параметрів. При виборі температурного інтервалу гарячої деформації виходять з наступного. Верхню температуру нагрівання обмежують, внаслідок можливого оплавлення, і вона не перевищує 1100 °С. Нижня температура, як і при плющенні сталі, не опускається нижче 850 °С. Високий вміст в чавуні кремнію, що підвищує поріг рекристалізації, вимагає підвищення температури закінчення плющення. Тому рекомендують виробляти гаряче плющення чавуну в температурному інтервалі 1050–950 °С. Порівняно вузький температурний інтервал гарячого плю-

щення ускладнює технологію. Автори роботи [44] рекомендують обмежитися одним проходом з обтисканням 20–30 %. В інших роботах (наприклад [45]) рекомендоване багаторазове обтискання, що дозволяє отримувати тонкий лист (до 1 мм) з високою деформованістю і зварюваністю. Зміни в технології обробки високоміцного чавуну шляхом включення в неї гарячої деформації часто спричиняють обмеження і в хімічному складі чавуну.

Виконані експериментальні дослідження поведінки високоміцного чавуну, 2,88 % C, що містив, 2,84 % Si, 0,78 % Mn і 0,048 % Mg, при холодному (20 °C), теплову (600 °C) і гарячому плющенні (1000 °C) клиноподібних зразків, дозволили уточнити раціональні параметри та виявити ряд особливостей формування структури і властивостей чавуну. Виявилось, що зміна форми графіту при плющенні перебуває у складній залежності від температури і міри обтискання.

Поки чавун використовувався для виготовлення посуду для розливу сталі, зокрема, виливниць. Не менш виправдане використання доменного чавуну із кулевидним графітом як конструкційний матеріал. Вирішення цієї проблеми бачиться в розливанні чавуну на машинах безперервного литва із подальшим гарячим плющенням у заготовки, які потім застосовувати для виготовлення різних виробів у машинобудуванні. Такій шлях вирішення проблеми деформованого високоміцного чавуну обіцяє значні економічні ефекти, дозволить підвищити якість металургійної продукції та зробить свій внесок до економічного підйому України.

Контрольні запитання до підрозділів 3.7.–3.8.

1. Чому повзучість – це повільна деформація тіла під дією постійного навантаження?
2. Чому інколи термін повзучість використовують у більш загальному значенні для позначення непружних процесів зміни в часі деформацій і напружень в тілах різної природи, таких як пластики, гірські породи, бетон, органічні матеріали, лід та інших?
3. Чому реологія вивчає повзучості та деформації й властивості матеріалів взагалі і окремо деформації металів і сплавів за високих температур?

4. Чому основний ефект повзучості можна спостерігати, коли зразок, що перебуває при досить високій температурі, піддається дії постійного навантаження розтягування, і в процесі експерименту записується деформація як функція часу?
5. Чим відрізняється типова крива повзучості від кривої явища повернення або зворотної повзучості?
6. Чому повзучість за постійних напружень і релаксація за постійної деформації – це два граничні випадки, а коли ж тіло знаходиться при високій температурі під дією заданої системи навантажень, в нім відбувається зміна, перерозподіл як деформацій, так і напружень?
7. Чому, коли зовнішні навантаження не змінюються в часі, то в тілі провідну роль відіграє процес повзучості?
8. Оскільки зазор між лопатками ротора і корпусом роблять досить малим, чому повзучість лопаток є одним з найважливіших чинників, що впливає на роботу турбіни?
9. Чому для матеріалу, з якого зроблені лопатки, металознавці створили спеціальні сплави, які мають робочі температури 950–1000 °C?
10. Чому теорія повзучості повинна вміти відповісти на питання, з якою швидкістю збільшується довжина лопатки, залежно від режимів роботи турбіни, і визначити час служби (ресурс) лопатки?
11. Чому визначення часу до руйнування – основна проблема теорії тривалої міцності, яка вивчає здатність матеріалу чинити опір руйнуванню за високих температур в умовах повзучості?
12. Чому в деякому інтервалі температур окиснення не впливає на опір повзучості або швидкість повзучості у вакуумі була менша, ніж при випробуваннях на повітрі?
13. Чому під час випробування на повзучість зразків з технічно чистого алюмінію, зі збільшенням товщини окисної плівки швидкість повзучості спочатку різко знижується, а потім підвищується?
14. Чому пластична деформація спочатку охоплює лише тонкий поверхневий шар, товщиною зерна, а потім поширюється у внутрішні об'єми?

15. Чому в приповерхневих зернах дислокації генеруються двома видами джерел – поверхневими і внутрішніми, розташованими усередині зерна?
16. Чому для збудження поверхневих джерел потрібна менша величина напружень, ніж для внутрішніх?
17. Чому, за наявності плівки, на поверхні металу щільність рухливих дислокацій може бути зменшена і як результат – зменшена повзучість?
18. Чому вивчення впливу поверхневих плівок на швидкість повзучості металів має істотне значення через застосування жаростійких покриттів?
19. Який характер залежності швидкості повзучості від товщини плівки може бути пов'язаний з особливістю розвитку пластичної деформації у приповерхневих шарах металу?
20. Чому поверхнева плівка блокує тим більшу частину поверхневих джерел, чим більша її товщина. Чому зміна товщини плівки може різко змінювати співвідношення між кількістю поверхневих і внутрішніх джерел, що діють у приповерхневих зернах, а отже, і співвідношення між щільністю рухливих дислокацій, пов'язаних з цими двома видами джерел?
21. Чому, якщо немає поверхневої плівки, за певних напруженнях більшість з можливої кількості активних площин ковзання, що перетинаються з поверхнею металу, буде зайнято дислокаціями, поверхневими джерелами, що генеруються?
22. Чим відрізняються холодна, «тепла» і гаряча деформації, яке їх призначення?
23. Чому холодною деформацією вважають таку, яку проводять за температури, нижчої за температуру рекристалізації?
24. Чому холодна деформація супроводжується зміцненням (клепанням) металу?
25. Чому гарячою деформацією вважають таку, яку проводять за температури вищої від температури рекристалізації?
26. Чому гаряча деформація теж викликає зміцнення металу – «гаряче клепання», але це повністю або частково знімається рекристалізацією, що відбувається при температурах обробки і подальшому охолодженні?
27. Чому гарячу деформацію залежно від вмісту сплаву і швидкості деформації, зазвичай, проводять за температур $(0,7-0,75)T_{пл}$?

28. Чому, коли метал після деформації має частково рекристалізовану структуру, таку обробку точніше називати неповною гарячою або теплою деформацією?
29. Чому вважають деформацію холодно – пластичною, при якій відбувається деформаційне зміцнення?
30. Чому деформація неповна холодна – пластична деформація, за якої процес зміцнення супроводиться поверненням?
31. Чому вважається деформація неповна, гаряча – пластична деформація, за якої процес зміцнення супроводжується поверненням і частковою рекристалізацією?
32. Чому деформація гаряча – пластична деформація, за якої процес зміцнення супроводжується поверненням і повною рекристалізацією, тобто повним знеміцненням?
33. Чому сучасна техніка ставить підвищені вимоги до матеріалів?
34. Чому матеріали мають бути багатофункціональними і дешевими, технологічними в обробленні і довготривалими в експлуатації?
35. Яким вимогам задовольняють композиційні матеріали, в яких кожен компонент виконує певні функції?
36. До яких матеріалів слід віднести деформований високоміцний чавун із направленими частинками графіту?
37. Чому багатофункціональність деформованого високоміцного чавуну обумовлена його структурою, в якій графітні частинки у вигляді витягнутих пластин і ниток розміщені в металевій основі – фериті, бейніті або мартенситі?
38. Чому вкращення графіту надають матеріалу підвищеної міцності, зносостійкості, опору корозії за низьких і високих температур?
39. Як впливаючи на металеву основу деформованого чавуну подальшою термічною обробкою, можна в широкому діапазоні формувати службові властивості виробів?
40. Чому в технології виготовлення матеріалів важливу роль відіграє поєднання деформації та термічної обробки, що скорочує матеріальні і енергетичні витрати?
41. Чому верхню температуру нагрівання обмежують через можливе оплавлення, і вона не перевищує 1100 °С, а нижню температуру, як і при плющенні сталі, не опускають нижче 850 °С?
42. Чому рекомендують виконувати гаряче плющення чавуну в температурному інтервалі 1050–950 °С. Чому вузький температурний інтервал гарячого плющення ускладнює технологію?

43. Чому рекомендують багаторазове обтискання металів для отримання тонкого листа (до 1 мм) з високою деформованістю і зварюваністю?
44. Чому зміна форми графіту під час плющення перебуває у складній залежності від температури і міри обтискання?
45. Які способи розв'язання проблеми деформованого високоміцного чавуну обіцяють значні економічні ефекти, дозволять підвищити якість металургійної продукції і внесуть свій вклад до економічного підйому України?

4. НАДТВЕРДІ МАТЕРІАЛИ

Надтверді матеріали – група речовин, що володіють високою твердістю, до якої відносять матеріали, твердість і зносостійкість яких перевищує твердість і зносостійкість твердих сплавів на основі карбідів вольфраму і титану з кобальтовою зв'язкою карбідотитанових сплавів на молібденовій нікелевій зв'язці. Широко вживані надтверді матеріали: електрокорунд, оксид цирконію, карбід кремнію, карбід бору, боразон, алмаз. Надтверді матеріали часто застосовуються як матеріали для абразивної обробки.

Останніми роками пильна увага сучасної промисловості направлена на дослідження нових типів надтвердих матеріалів і асиміляції таких матеріалів, як нітрид вуглецю, сплав бор-вуглець-кремній, нітрид кремнію, сплав карбід титана-карбід скандію, сплави бориду і карбідів підгрупи титану з карбідами і боридом лантанодів.

4.1. Електрокорунд

Електрокорунд (у американській літературі – алунд, від лат. alundum) – вогнетривкий і хімічно стійкий надтвердий матеріал на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3).

Він є штучно синтезованим синтетичним корундом (88–99 % Al_2O_3). Отримують плавкою в електричних печах бокситу з відновником (залізна тирса). Застосовується як абразивний, вогнетривкий матеріал, для виготовлення ливарних форм і стержнів, конструктивних елементів радіоламп, абразивних кругів тощо.

4.2. Оксид цирконію

Оксид цирконію – ZrO_2 (діоксин цирконію), безбарвні кристали, $t_{\text{пл}} = 2715^\circ\text{C}$. Діоксид цирконію проявляє амфотерні властивості, нерозчинний у воді і водних розчинах більшості кислот і лугів,

проте розчиняється у плавиковій і концентрованій сірчистій кислотах, розплавах лугів і стеклах.

Діоксид цирконію існує в трьох кристалічних формах:

- стабільний моноклінний, такий, що зустрічається в природі у вигляді мінералу бадделейту;

- метастабільною – середньотемпературному тетрагоні, присутньому в багатьох цирконієвих кераміках. Перехід фази тетрагона діоксиду цирконію в моноклінну супроводжується збільшенням об'єму, що збільшує міцність таких керамік: механічне напруження у вершини зростаючої мікротріщини ініціює фазовий перехід модифікації тетрагона в моноклінну, і, як наслідок, локальні збільшення об'єму і, відповідно, тиски, що стабілізує мікротріщину, уповільнюючи її зростання;

- нестабільний високотемпературний кубічний. Великі прозорі кристали кубічного діоксиду цирконію, стабілізовані домішками оксидів магнію, ітрію, кальцію, церію або інших металів, завдяки високому показнику заломлення і дисперсії застосовуються в ювелірній справі як імітація алмазів; в Україні такі кристали отримали назву *фіаніти*, від Фізичного інституту Академії наук, де були вперше синтезовані.

У промисловості діоксид цирконію використовується у виробництві цирконієвих вогнетривких керамік, емалей, скла. Застосовується як надтвердий матеріал.

4.3. Карборунд, муассаніт, карбід кремнію

Карборунд (технічна назва), муассаніт (мінералогічна назва), карбід кремнію (SiC) це безбарвні кристали з діамантовим блиском, технічний продукт – зелений і чорний. Тугоплавкий (температура плавлення 2830 °C), хімічно стійкий, твердістю поступається лише алмазу і нітриду бору – боразону. Використовується як абразивний матеріал і для виготовлення деталей хімічної та металургійної апаратури, що працює в умовах високих температур. Є широкозонним напівпровідником ($E_g = 2,2\div 3,2$ еВ, залежно від модифікації), використання якого є перспективним у силовій і НВЧ-електроніці через високі робочі температури, електричну міцність і хорошу теплопровідність. Широка заборонена

зона дає можливість використовувати карбід кремнію як матеріал для високоефективних світлодіодів (див. *глобар*), що охоплюють весь видимий діапазон спектру. Використання карбіду кремнію як напівпровідника у даний час лише починається через складність здобуття його високоякісного монокристалу. Карбід кремнію: щільність $3,05 \text{ г/см}^3$. Склад 92 % карбіду кремнію, межа міцності на вигин 320–350 МПа, межа міцності на стискування 2300 МПа. Модуль пружності 380 ГПа. Твердість 87–92 НРС. Тріщиностійкість в межах 3,5–4,5 МПа. Коефіцієнт теплопровідності при 100 °С, 140–200 Вт/(мК), коефіцієнт теплового розширення при 20–1000 °С, $3,5\text{--}4,0 \text{ К}^{-1} \cdot 10^{-6}$. В'язкість руйнування $3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

4.4. Карбід бору

Карбід бору – B_4C – чорні кристали. З'єднання бору з вуглецем. Вперше отриманий у 1893 р. А. Муассаном шляхом відновлення B_2O_3 вуглецем при 2000 °С. Температура розкладання > 2450 °С; щільність $2,52 \text{ г/см}^3$; теплопровідність 121 Вт/(мК) при 300 К; мікротвердість 49,1 ГПа; модуль пружності 450 ГПа; напівпровідник *p*-типу. Карбід бору – одна з найстійкіших речовин. На повітрі не окислюється до 600° С. Не розчиняється у воді, концентрованих кислотах, розкладається в киплячих розчинах лугів. До 1250 °С не взаємодіє з азотом, фосфором і сіркою. Реагує із хлором при 1000 °С з утворенням трихлористого бору і вуглецю. Карбід бору застосовується для виготовлення абразивних і шліфувальних матеріалів, хімічного посуду, в електроніці та ядерній промисловості. Вироби з карбіду бору отримують методом гарячого пресування.

4.5. Ельбор, боразон

Ельбор, боразон (походить від сполучення бора і азоту), *кубоніт* – кубічна – модифікація нітриду бору. Твердістю й іншими властивостями нагадує алмаз. Відноситься до структурного типу сфалериту. Хімічна формула: BN . Жовті, сильно заломлюючі світ-

ло прозорі кристали, з хорошою грою світла, природна форма – октаедрична. Є четвертою за твердістю речовиною на землі після діамантових нанотрубок (англ.), фуллериту і алмазу, третім серед синтетичних матеріалів і першим серед безвуглецевих сполук (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Матеріал	Мікротвердість, $\times 10^2$ МПа	Температурна стійкість, °С
Алмаз	1000	650–700
Ельбор	800–900	1100–1300
Карбід кремнію	300–320	1200–1300
Електрокорунд	180–220	1500–1700

Ельбор – одна з небагатьох речовин, окрім згаданих вище, яке може дряпати алмаз. Алмаз також може дряпати ельбор. Висока твердість ельбору, в 3–4 рази перевищують твердість традиційних абразивів, є важливою перевагою, оскільки значно зменшує знос зерен ельбора при шліфуванні та тривалий час зберігає їх гостроту.

4.6. Диборид ренію

Диборид ренію (ReB_2) – це синтетична, надтверда речовина, твердістю перевищує алмаз (правда, лише по декількох кристалографічних площинах). Вперше був синтезований у квітні 2007 року вченими з США. Синтез дибориду ренію відбувається шляхом трьох різних процесів: тверда реакція обміну, розплавлення в електричній дузі та прямий нагрів елементів. У твердій реакції обміну елементи реній і бор змішуються і підігріваються в оточенні або вакууму, або іншого інертного середовища, потім вимиваються продукти обміну – *хлорид магнію*. Розплавлення в електричній дузі відбувається при дуже високій температурі в електричному струмі силою біля 80 А, змішуючи речовини, також в інертному середовищі. У прямому нагріві елементів суміш з бору і ренію піддається перебуванню у вакуумі при високій температурі (порядка 1000 °С) на довгий час (близько п'яти днів).

4.7. Алмаз

Алмаз (від араб. *الماس*, *'almās*, тур. *elmas*, яке йде через арабск. З др.-греч. *ἀδάμας* – «непохитний») – мінерал, одна з алотропних форм вуглецю. Головні відмінні риси алмазу – висока серед мінералів твердість, найвища теплопровідність серед всіх твердих тіл, великий показник заломлення і дисперсія. Алмаз є діелектриком. В алмазі дуже низький коефіцієнт тертя по металу на повітрі – всього 0,1, що пов'язане з утворенням на поверхні кристала тонких плівок адсорбованого газу, які відіграють роль своєрідного мастила. Коли такі плівки не утворюються, коефіцієнт тертя зростає і досягає 0,5–0,55. Низький коефіцієнт тертя обумовлює виняткову зносостійкість алмазу на стирання. Для алмазу також характерні найвищий (порівняно з іншими відомими матеріалами) модуль пружності та найнижчий коефіцієнт стискування. Енергія кристала складає 10^5 Дж/моль, енергія зв'язку 700 Дж/моль – менше 1 % від енергії кристала.

Температура плавлення алмазу складає 3700–4000 °С. На повітрі алмаз згорає при 850–1000 °С, а в струмені чистого кисню горить слабо-блакитним полум'ям при 720–800 °С, повністю перетворюючись зрештою на вуглекислий газ. При нагріві до 2000 °С без доступу повітря алмаз переходить у графіт за 15–30 хвилин [49]. Середній показник заломлення безбарвних кристалів алмазу в жовтому кольорі дорівнює приблизно 2,417, а для різних кольорів спектру він варіюється від 2,402 (для червоного) до 2,465 (для фіолетового). Здатність кристалів розкладати білий світ на окремі складові називається дисперсією. Для алмазу дисперсія дорівнює 0,063.

Однією з важливих властивостей алмазів є люмінесценція. Під дією сонячного світла і особливо катодних, ультрафіолетових і рентгенівських променів алмази починають люмінесцювати – світитися різними кольорами. Під дією катодного і рентгенівського випромінювання світяться всі різновиди алмазів, а під дією ультрафіолетового – лише деякі. Рентгенолюмінесцювання широко застосовується на практиці для витягання алмазів з породи. Великий показник заломлення, разом із високою прозорістю і достатньою дисперсією показника заломлення (гра кольору) робить алмаз одним з найдорожчих коштовних каменів (разом з ізумрудом і рубіном, які змагаються з алмазом ціною). Алмаз у природному вигляді не вважається красивим. Красу додає алмазу ограновування, що створює

умови для багаторазових внутрішніх віддзеркалень. Огранований алмаз називається діамантом.

4.8. Синтетичні алмази

Синтетичні алмази. У 1694 році італійські вчені Дж. Аверані і До.-А. Тарджоні при спробі сплавити декілька дрібних алмазів в один великий виявили, що при сильному нагріванні алмаз згорає, як вугілля. У 1772 році Антуан Лавуазьє встановив, що при згоранні алмазу утворюється діоксид вуглецю [50]. У 1814 році Гемфрі Деві і Майкл Фарадей остаточно довели, що алмаз є хімічним родичем вугілля і графіту. Відкриття наштовхнуло учених на думку про можливість штучного створення алмазу. Перша спроба синтезу алмазу була зроблена в 1823 році засновником Харківського університету Василем Каразіним, який при сухій перегонці деревини при сильному нагріві отримав тверді кристали невідомої речовини. У 1893 році професор К.Д. Хрущов при швидкому охолодженні розплавленого срібла, насиченого вуглецем, також отримав кристали, що дряпали скло і корунд. Його досвід був успішно повторений Анрі Муассаном, що замінив срібло на залізо. Пізніше було встановлено, що в цих дослідах синтезувався не алмаз, а карбід кремнію (муассаніт), який має дуже близькі до алмазу властивості [49]. У 1879 році шотландський хімік Джеймс Хенней виявив, що при взаємодії лужних металів з органічними сполуками відбувається виділення вуглецю у вигляді лусочок графіту і передбачив, що при проведенні подібних реакцій в умовах високого тиску вуглець може кристалізуватися у формі алмазу. Після ряду експериментів, в яких суміш парафіну, кістяного масла і лігню тривалий час витримувалася у запайній нагрій до червоного каління сталевій трубі, йому вдалося отримати кілька кристалів, які після незалежного дослідження були визнані алмазами. В науковому світі його відкриття не було визнане, оскільки вважалося, що алмаз не може утворюватися при настільки низьких тисках і температурах [50]. Повторне дослідження зразків Хеннея, проведене в 1943 році із застосуванням рентгенівського аналізу, підтвердило, що отримані кристали є алмазами, проте професор К. Лонсдейл, що проводила аналіз, знов заявила, що експерименти Хеннея є містифікацією [51].

У 1961 році з'явилися перші публікації фірми «DuPont» про реалізацію ідей здобуття алмазу шляхом прямого фазового переходу з графіту. Синтез здійснювався з використанням енергії вибуху [51], або безпосередньо з продуктів вибуху деяких ВВ, з негативним кисневим балансом (роботи Шабаліна). Особливо зручний для здобуття алмазів тротил. Це найдешевший спосіб здобуття алмазів, проте, «вибухові алмази» дуже маленькі та придатні лише для абразивів і напилень.

В даний час існує крупне промислове виробництво синтетичних алмазів, яке забезпечує потреби в абразивних матеріалах. Для синтезу використовується декілька способів. Один з них полягає у підготовці високовуглецевого сплаву нікель-марганець і його охолодженні під тиском у формах з твердого сплаву (типа ВК). Дрібні алмази, що викристалізувалися, відділяють після розчинення металеві матриці в суміші кислот (рис. 4.1).

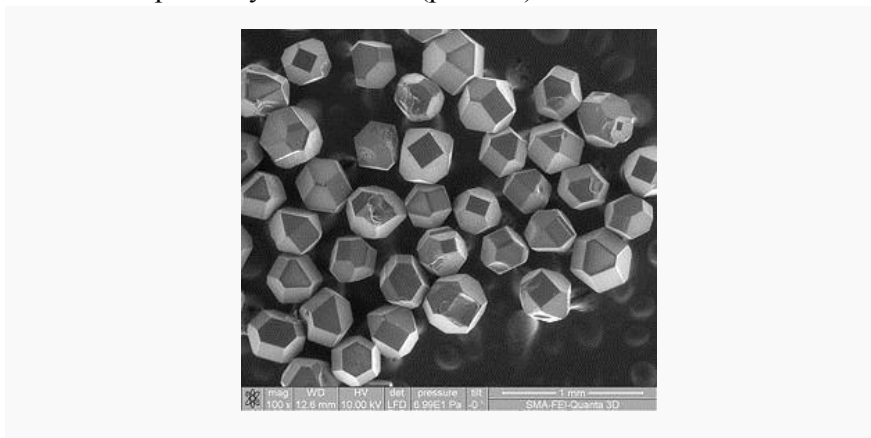


Рис. 4.1. Зображення синтетичних алмазів, отримане на растровому електронному мікроскопі

Сучасні способи здобуття алмазів використовують [52] газове середовище, що складається з 95 % водню і 5 % вуглевмісного газу (пропану, ацетилену), а також високочастотну плазму, сконцентровану на підкладці, де утворюється сам алмаз. Температура газу 700–850 °С при тиску в тридцять разів меншому атмосферного. Залежно від технології синтезу, швидкість росту алмазів від 7 мкм/час до 3 мкм/хв на підкладці.

Контрольні запитання до підрозділів 4.1.–4.8.

1. Чому надтверді матеріали – це група речовин, що володіють високою твердістю і зносостійкістю, які перевищують ці властивості сплавів на основі карбідів вольфраму і титану, зокрема з кобальтовою зв'язкою карбідотитанових сплавів, або на молібденово-нікелевої зв'язці?
2. Чому електрокорунд, оксид цирконію, карбід кремнію, карбід бору, боразон, диборид ренію та алмаз застосовують як матеріали для абразивної обробки?
3. Чому останніми роками пильну увагу в сучасній промисловості приділяють дослідженням нових типів надтвердих матеріалів і асиміляції таких матеріалів, як нітрид вуглецю, сплав *бор-вуглець-кремній*, *нітрид кремнію*, сплав *карбід титана–карбід скандію*, сплави бориду і карбідів підгрупи титану з карбідами і боридом лантановидів?
4. Чому електрокорунд вогнетривкий і хімічно стійкий надтвердий матеріал на основі оксиду алюмінію (Al_2O_3) ?
5. Чи можна штучно отримати, за рахунок плавлення в електричних печах бокситу з відновником, синтетичний корунд для застосування як абразивного, вогнетривкого матеріалу, для виготовлення ливарних форм і стрижнів, конструктивних елементів радіоламп, абразивних кругів тощо?
6. Чому діоксид цирконію (ZrO_2) проявляє амфотерні властивості, не розчиняється у воді й водних розчинах більшості кислот і лугів, проте розчиняється в плавиковій і концентрований сірчаній кислотах, розплавах лугів і склі ?
7. Чому діоксид цирконію має три кристалічні форми?
8. Чому перехід фази тетрагону діоксиду цирконію в моноклінну супроводжується збільшенням об'єму, що підвищує міцність такої кераміки?
9. Чому механічне напруження у вершині діоксиду цирконію зростає мікротріщинами, ініціює фазовий перехід модифікації тетрагону в моноклінну, і, як наслідок, локальні збільшення об'єму і, відповідно, тиски, що стабілізує мікротріщину, уповільнюючи її зростання?
10. Чому великі прозорі кристали кубічного діоксиду цирконію, стабілізовані домішками оксидів магнію, ітрію, кальцію, церію

або інших металів, мають високі показники заломлення і дисперсії, що дозволяє застосовувати їх в ювелірній справі для імітації алмазів?

11. Чому кристали кубічного діоксиду цирконію вперше синтезовані у Фізичному інституті Академії наук України було названо фіанітами?
12. Чому в промисловості фіаніти використовують у виробництві цирконистих вогнетривких кераміки, емалей, скла?
13. Чому карборунд, муассаніт, карбід кремнію (SiC) це безбарвні кристали з діамантовим блиском, технічний продукт – зелений і чорний, що поступається твердістю лише алмазу і боразону, використовується як абразивний матеріал і для виготовлення деталей хімічної та металургійної апаратури, що працює в умовах високих температур?
14. Чому карборунд є широкозонним напівпровідником ($E_g = 2,2 \div 3,2$ еВ, залежно від модифікації), використання якого перспективно в силовій і НВЧ-електроніці через високі робочі температури, електричну міцність і хорошу теплопровідність?
15. Чому широка заборонена зона дає можливість використовувати карбід кремнію як матеріал для високоефективних світлодіодів, що охоплюють весь видимий діапазон спектру?
16. Чому використання карбиду кремнію як напівпровідник в даний час лише починається через складність отримання його високоякісного монокристалу?
17. Чому карбід бору (B_4C) вперше отриманий у 1893 р. А. Муассаном шляхом відновлення B_2O_3 вуглецем при 2000°C – одна з найстійкіших речовин?
18. Чому карбід бору на повітрі не окислюється до 600°C , не розчиняється у воді, концентрованих кислотах і розкладається в киплячих розчинах лугів, до 1250°C не взаємодіє з азотом, фосфором і сіркою, реагує з хлором при 1000°C з утворенням трихлористого бору і вуглецю?
19. Чому карбід бору застосовується для виготовлення абразивних і шліфувальних матеріалів, хімічного посуду, в електроніці та ядерній промисловості, а вироби з карбиду бору отримують методом гарячого пресування?
20. Чому ельбор, боразон походить від сполучення бора і азоту?
21. Чому кубоніт – кубічна – модифікація нітриду бору?

22. Чому ельбор, боразон і кубаніт твердістю й іншими властивостями нагадують алмаз і відносять до структурного типу сфалериту?
23. Чому нітрид бору (BN) має жовті, сильно заломлюючі світло прозорі кристали, з хорошою грою світла (природна форма – октаедрична)?
24. Чому нітрид бору є четвертою по твердості речовиною на землі після діамантових нанотрубок, фуллериту і алмазу, і третім серед синтетичних матеріалів і першим серед безвуглецевих з'єднань.
25. Чому ельбор – одна з небагатьох речовин, окрім згаданих вище, яке може дряпати алмаз?
26. Чому алмаз може дряпати ельбор?
27. Чому твердість ельбору, що в 3–4 рази перевершує твердість традиційних абразивів, є важливою перевагою?
28. Чому диборид ренію (ReB_2) – синтетична, надтверда речовина, що твердістю перевищує алмаз (правда, лише по декількох кристалографічних площинах)?
29. Яку надтверду речовину вперше синтезували в квітні 2007 року вчені з США?
30. Чому синтез дибориду ренію відбувається шляхом трьох різних процесів: тверда реакція обміну, розплавлення в електричній дузі та прямий нагрів елементів?
31. Чому головні відмінні риси алмазу – висока серед мінералів твердість, найвища теплопровідність серед всіх твердих тіл, високий показник заломлення і дисперсія?
32. Чому алмаз є діелектриком?
33. Чому в алмазі дуже низький коефіцієнт тертя по металу на повітрі – всього 0,1?
34. Чому, коли на поверхні алмазу плівки не утворюються, коефіцієнт тертя зростає і досягає 0,5–0,55, а низький коефіцієнт тертя обумовлює виняткову зносостійкість алмазу на стирання?
35. Чому для алмазу характерні найвищий (у порівнянні з іншими відомими матеріалами) модуль пружності та найнижчий коефіцієнт стискування?
36. Чому температура плавлення алмазу складає 3700–4000 °C, а на повітрі він згорає при 850–1000 °C, а в струмені чистого кисню

- горить слабо-блакитним полум'ям при 720–800 °С, повністю перетворюючись кінцем кінцем на вуглекислий газ?
37. Чому алмаз при нагріві до 2000 °С без доступу повітря переходить у графіт за 15–30 хвилин?
 38. Чому середній показник заломлення безбарвних кристалів алмазу в жовтому кольорі дорівнює приблизно 2,417, а для різних кольорів спектру він варіюється від 2,402 (для червоного) до 2,465 (для фіолетового)?
 39. Чому здатність кристалів розкласти білий світ на окремі складові називається дисперсією?
 40. Чому однією з важливих властивостей алмазів є люмінесценція?
 41. Чому під дією сонячного світла і особливо катодних, ультрафіолетових і рентгенівських променів алмази починають люмінесцювати – світитися різними кольорами?
 42. Чому алмаз у природному вигляді не вважається красивим, а красу додає ограновування, що створює умови для багатократних внутрішніх віддзеркалень?
 43. Чому у 1694 році італійські вчені Дж. Аверані і С.А. Тарджоні при спробі сплавити декілька дрібних алмазів в один великий виявили, що при сильному нагріванні алмаз згорає, як вугілля? Теж встановив у 1772 році Антуан Лавуазьє і в 1814 році Гемфрі Деві та Майкл Фарадей, що довели, що алмаз є хімічним родичем вугілля і графіту.
 44. Перша спроба синтезу алмазу була зроблена в 1823 році засновником Харківського університету Василем Каразіним, який при сухій перегонці деревини при сильному нагріві отримав тверді кристали невідомої речовини, а у 1893 році професор К.Д. Хрущов при швидкому охолодженні розплавленого срібла, насиченого вуглецем, також отримав кристали, що дряпали скло і корунд. Дати пояснення синтезу.
 45. Пояснити, чому пізніше було встановлено, що в цих дослідах синтезувався не алмаз, а карбід кремнію (муассаніт), який має дуже близькі до алмазу властивості?
 46. Чому лише у 1879 році шотландський хімік Джеймс Хенней виявив, що при взаємодії лужних металів з органічними сполуками відбувається виділення вуглецю у вигляді лусочок графі-

- ту і передбачив, що при проведенні подібних реакцій в умовах високого тиску вуглець може кристалізуватися у формі алмазу?
47. Чому повторне дослідження зразків Хеннея, проведене в 1943 році із застосуванням рентгенівського аналізу, підтвердило, що отримані кристали є алмазами, проте професор К. Лонсдейл, що проводила аналіз, знов заявила, що експерименти Хеннея є містифікацією?
 48. Чому у 1961 році здобуття алмазу шляхом прямого фазового переходу з графіту відбувалося з використанням енергії вибуху (роботи Шабаліна)?
 49. Що використовується в даний час для промислового виробництва синтетичних алмазів, крім підготовки високовуглецевого сплаву нікель-марганець, його охолодження під тиском у формах з твердого сплаву і послідуочого відділення після розчинення металевої матриці з суміші кислот?
 50. Для чого під час синтезу штучних алмазів використовують газове середовище, що складається з 95% водню і 5% вуглеводневого газу (пропану, ацетилену), а також високочастотну плазму, сконцентровану на підкладці, де утворюється сам алмаз?
 51. Чому швидкість росту алмазів на підкладці складає від 7мкм/час до 3мкм/хв?

5. КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ (КОМПОЗИТИ)

5.1. Композиційні матеріали – матеріали майбутнього

Після того, як сучасна фізика металів детально роз'яснила нам причини їх пластичності, міцності та її збільшення, почалася інтенсивна систематична розробка нових матеріалів. Це приведе в майбутньому до створення матеріалів із міцністю, що у багато разів перевищує її значення у звичайних сьгодні сплавів. При цьому велика увага приділятиметься вже відомим механізмам гарту сталі та старіння алюмінієвих сплавів, комбінаціям цих відомих механізмів із процесами формування і численними можливостями створення комбінованих матеріалів. Два перспективні шляхи відкривають комбіновані матеріали, посилені або волокнами, або твердими частками, що диспергують. У перших в неорганічну металеву або органічну полімерну матрицю введені якнайтонші високоміцні волокна із скла, вуглецю, бору, берилію, сталі або ниткоподібні монокристали. У результаті такого комбінування максимальна міцність поєднується із високим модулем пружності та невеликою щільністю. Саме такий матеріал майбутнього є композиційні матеріали.

Композиційний матеріал (КМ) – конструкційний (металевий або неметалічний) матеріал, в якому є елементи, що підсилюють його, у вигляді ниток, волокон або пластівців міцнішого матеріалу. Приклади композиційних матеріалів: пластик, армований борними, вуглецевими, скляними волокнами, джгутами або тканинами на їх основі; алюміній, армований нитками сталі, берилію. Комбінуючи об'ємний вміст компонентів, можна отримувати композиційні матеріали з необхідними значеннями міцності, жароміцності, модуля пружності, абразивної стійкості, а також створювати композиції з необхідними магнітними, діелектричними, радіопоглинаючими та іншими спеціальними властивостями.

5.2. Типи композиційних матеріалів

5.2.1. Композиційні матеріали з металевою матрицею

Композиційні матеріали складаються з металевої матриці (частіше Al, Mg, Ni і їх сплави), зміцненої високоміцними волокнами (волокнисті матеріали) або тонкодисперсними тугоплавкими частками, що не розчиняються в основному металі (дисперсно-зміцнені матеріали). Металева матриця зв'язує волокна (дисперсні частки) в єдине ціле. Волокно (дисперсні частки) плюс зв'язка (матриця), складові ту або іншу композицію, отримали назву композиційні матеріали.

5.2.2. Композиційні матеріали з неметалічною матрицею

Композиційні матеріали з неметалічною матрицею набули широкого застосування. Як неметалічні матриці використовують полімерні, вуглецеві та керамічні матеріали. З полімерних матриць найбільшого поширення набули епоксидна, фенолоформальдегідна і поліамідна. Вугільні матриці, коксовані або піровуглецеві, отримують із синтетичних полімерів, підданих піролізу. Матриця зв'язує композицію, надаючи їй форму. Зміцнювачами служать волокна: скляні, вуглецеві, борові, органічні, на основі ниткоподібних кристалів (оксидів, карбідів, бориду, нітриду тощо), а також металеві (дроти), такі, що володіють високою міцністю і жорсткістю.

Властивості композиційних матеріалів залежать від складу компонентів, їхнього поєднання, кількісного співвідношення та міцності зв'язку між ними. Армуючі матеріали можуть бути у вигляді волокон, джгутів, ниток, стрічок, багатошарових тканин.

Вміст зміцнювача в орієнтованих матеріалах складає 60–80 об. %, у неорієнтованих (з дискретними волокнами і ниткоподібними кристалами) – 20–30 об. %. Чим вище міцність і модуль пружності волокон, тим вище міцність і жорсткість композиційного матеріалу. Властивості матриці визначають міцність композиції при зсуві і стискуванні та опір втомному руйнуванню.

За виглядом зміцнювача композиційні матеріали класифікують на скловолкністи, карбоволкністи з вуглецевими волокнами, бороволкністи і органоволкністи.

У шаруватих матеріалах волокна, нитки, стрічки, просочені єднальним, укладаються паралельно одне одному в площині укладання. Плоскі шари збираються в пластини. Властивості отримуються анізотропними. Для роботи матеріалу у виробі важливо враховувати напрям діючих навантажень. Можна створити матеріали як з ізотропними, так і з анізотропними властивостями. Можна укладати волокна під різними кутами, варіюючи властивості композиційних матеріалів. Від порядку укладання шарів по товщині пакету залежать вигинисті та крутильні характеристики матеріалу.

Застосовується укладання зміцнювачей з трьох, чотирьох і більше ниток. Найбільше вживання має структура з трьох взаємно перпендикулярних ниток. Зміцнювачі можуть розташовуватися в осьовому, радіальному і окружному напрямках.

Тривимірні матеріали можуть бути будь-якої товщини у вигляді блоків, циліндрів. Об'ємні тканини збільшують міцність на відрив і опір зсуву, в порівнянні з шаруватими. Система з чотирьох ниток будується шляхом розкладання зміцнювача по діагоналях куба. Структура з чотирьох ниток рівноважна, має підвищену жорсткість при зсуві в головних площинах. Проте створення чотиринаправлених матеріалів складніше, ніж тринаправлених.

Розглянемо це на приклади поліматричних композиційних матеріалів.

5.2.3. Поліматричні композиційні матеріали

Композит – це будь-який матеріал, зроблений з більше, ніж однієї складової. Навколо нас багато композиційних матеріалів. Залізобетон – це теж композиційний матеріал: він зроблений із цементу, гравію й піску, і для посилення в ньому прокладена сталева арматура. Розглянемо будівлю полімерних композиційних матеріалів.

Поліматричні композиційні матеріали зроблені з одних полімерів або з полімерів у сполученні з іншими матеріалами. Але особливу увагу ми приділимо композиційним матеріалам, посиленим волокнами, або волокнітом. Це матеріали, у яких волокно, зроблене з одного матеріалу укладено усередині іншого матеріалу. Чому ми це робимо? Давайте з'ясуємо...

Дуже давно люди, що жили у Південній і Центральній Америці, використовували натуральну латексну гуму, поліізопрен, щоб ро-

бити такі речі як рукавички й черевики, а також гумові м'ячі, які вони використовували для гри, дуже схожої на сучасний баскетбол. Але, якщо ви колись одягали гумові рукавички, то плащ, зроблений з латексної гуми буде досить незручним. Тому десь у середині дев'ятнадцятого століття Чарльзу Макінтошу спала на думку чудова ідея... (рис. 5.1).

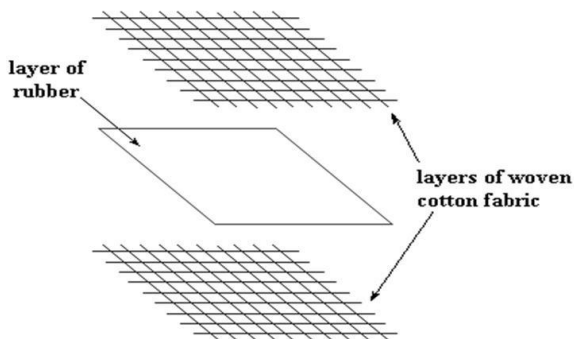


Рис. 5.1. Схема створення плащової тканини: між двох
коттонових тканин гуми

Він взяв два шари бавовняної тканини й розмістив їх у натуральній гумі, відомій також як поліізопрен, зробивши в такий спосіб тришаровий пиріг.

Бавовна є однієї з форм природного полімеру, який називається целюлозою. І це дозволило зробити гарні плащі, оскільки гума зробила їх непроникними для води, тоді як шари бавовни зробили їх приємними й зручними в обігу. І донині плащі у Великобританії називають «макінтош», або скорочено просто «мак». От чому Біглз у своїй пісні «Пенні Лейн» співають такі слова: «А банкір ніколи не носить мак навіть під заливним дощем, що дуже дивно».

Тобто, причиною, з якої роблять композиційні матеріали, є те, щоб вони мали б властивостями своїх складових. У випадку плащової тканини з'єднуються водонепроникність поліізопрену й гігієнічність бавовни.

Сучасні композиційні матеріали, зазвичай, складаються з двох компонентів: волокна й матриці, тобто безперервної фази. У якості волокна, як правило, використовують скловолокно (іноді – кевлар, вуглецеве волокно або поліетилен). Матриця, зазвичай, є

термореактивним матеріалом (епоксидна смола, поліциклопентадієн або поліамід). Волокно інтегрується у матрицю для того, щоб зробити матрицю міцнішою. Композиційні матеріали, посилені волокнами (волоконіти) мають дві важливих переваги. Вони міцні й легкі. Вони часто міцніші за сталь, але при цьому набагато легші. Це означає, що композити можуть бути використані для полегшення конструкції автомобілів, що дозволить витратити набагато менше пального. А це також означає, що зменшиться забруднення навколишнього середовища.

Що роблять волокна? Розповсюдженим волокнітом є фіберглас ТМ. Його матриця отримується при взаємодії полієфіру із подвійними вуглець-вуглецевими зв'язками в його кістяку й стиролу (рис. 5.2). Скловолокна заливають стиролом і полієфіром.

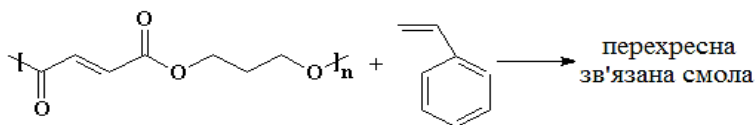


Рис. 5.2. Взаємодії полієфіру з подвійними вуглець-вуглецевими зв'язками

Стирол і подвійні зв'язки полієфіру взаємодіють за механізмом радикальної вінілової полімеризації з утворенням пластика із тривимірною структурою. Скловолокно укладене усередині цієї структури й служить для її зміцнення. У фібергласі ТМ волокна не вибудовані у якомусь обраному напрямку. Вони є просто заплутаною масою (рис. 5.3).

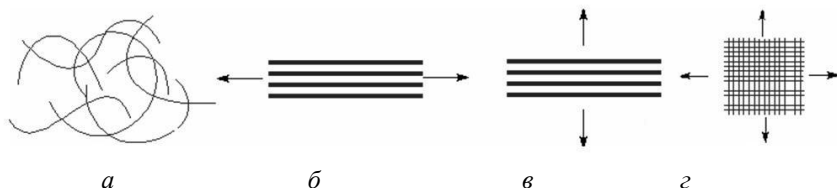


Рис. 5.3. Скловолокна спочатку укладають заплутано (а), для зміцнення волокна укладають в декілька шарів (б) і розтягують, а у разі створення неміцних композиційних матеріалів, волокна розтягують у напрямку, перпендикулярному напрямку волокон (в), а для отримання матеріалу міцного у багатьох напрямках використовують тканину (г)

Це не завжди є недоліком, оскільки іноді нам потрібний композиційний матеріал, міцний тільки в одному напрямку. Просто іноді деталь, що ви збираєтеся зробити, буде піддаватися навантаженням тільки в одному напрямку.

Але іноді нам потрібно, щоб виріб був міцним більш, ніж в одному напрямку. Тоді направляють волокна більш ніж в одному напрямку. Для посилення композитного матеріалу використовують тканину, зроблену з волокна тканина. Тканина надає композитному матеріалу міцність у багатьох напрямках.

Що робить матриця для волокна? Чому б не використати волокна в чистому виді? По-перше, матриця з'єднує, склеює їх. Просто рідкий пучок волокон ні на що не придатний. До того ж, хоча волокна й міцні, але вони можуть бути тендітними. А матриця може поглинати енергію за рахунок деформації під навантаженням. Тобто матриця надає композиційному матеріалу удароміцності. І нарешті, хоча волокна й характеризуються хорошою міцністю на розрив, але їхня міцність на стиск при цьому є катастрофічно малою. Це означає, що волокна ламаються, якщо їх здавити. А матриця надає композиційному матеріалу міцності на стиск.

Не всі волокна однакові. В усіх з них є переваги й недоліки. Скло є одним з найбільш часто використовуваних волоконних матеріалів. Чому? Тому що воно дуже дешеве. Коли скло витягнуте у вигляді дуже довгих і тонких ниток, воно поводить себе зовсім інакше, ніж скляний посуд. Скловолокно міцне й гнучке.

Міцніші, але й дорожчі волокнисті матеріали такі, як кевлар, вуглецеве волокно або спектра. Вуглецеве волокно, зазвичай, міцніше кевлару, може витримувати більші навантаження без руйнування. Але кевлар має вищу удароміцність. Це означає, що він може поглинати більшу енергію без руйнування. Щоб уникнути руйнування, він може розтягтися більшою мірою, ніж на це здатне вуглецеве волокно. Але матеріал спектра ТМ, що є різновидом поліетилену, володіє одночасно й більшою міцністю, і більшою в'язкістю, чим вуглецеве волокно й кевлар.

Кузови автомобілів Шевроле Корвет (Chevrolet Corvette) виготовляються з композитів з використанням скловолокна й матриці з ненасиченого поліефіру. Але в них є й недоліки. Вони досить сильно скорочуються при затвердінні, можуть дуже добре поглинати

воду, а їхня ударна в'язкість низька. До того ж вони не занадто стійкі до впливу хімічно активних речовин *chemically resistant*.

Іншою дешевою системою є так звана поліефірна смола. Першим кроком при виготовленні поліефірної смоли є взаємодія діепоксиду з акриловою кислотою або метакриловою кислотою (рис. 5.4):

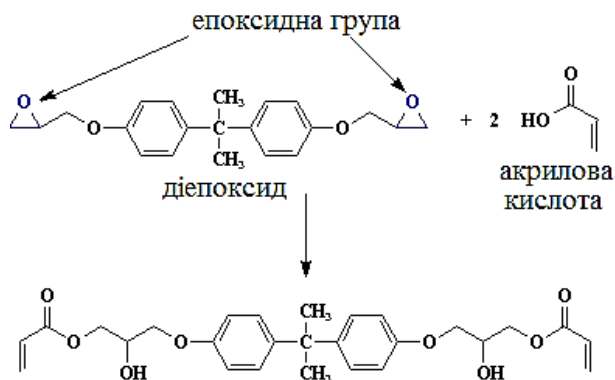


Рис. 5.4. Виготовлення поліефірної смоли при взаємодії діепоксиду з акриловою кислотою або метакриловою кислотою

Потім вона полімеризує вінілові групи й одержує смолу із тривимірною структурою. Іноді використовують більші олігомери (рис.5.5), які виглядають так:

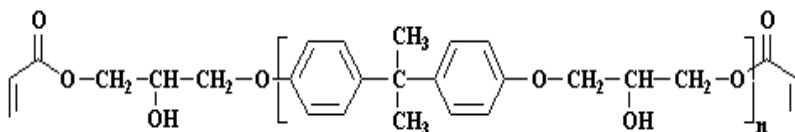


Рис. 5.5. Використання олігомерів

Поліефірні смоли мають деякі переваги, у порівнянні з ненасиченими поліефірами. Вони не поглинають так сильно воду й аж ніяк не стискаються при тужавінні. До того ж вони мають високу хімічну стійкість, а за рахунок наявності гідроксильних груп добре

зв'язуються зі склом. Це досить корисна властивість, якщо ви використовуєте скловолокно.

Але а ні вінілові ефіри, а ні ненасичені поліефіри не придатні для застосування при високих температурах. При високих температурах використовують матриці типу епоксидних смол. Їх виготовлення починають з діепоксиду, так само, як і при виготовленні поліефірних смол. Тільки цього разу додають не акрилову кислоту, а використовують діамін.

Епоксидні групи будуть взаємодіяти з діаміном (рис.5.6), і вся система стає сітчастою:

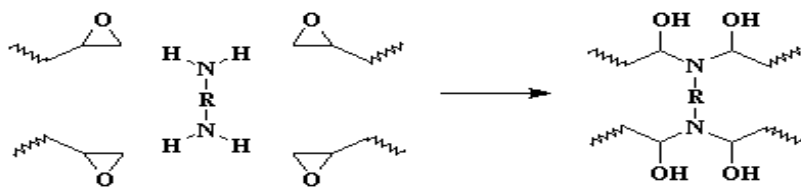


Рис. 5.6. Утворення сітчастої системи взаємодією епоксидних груп з діаміном

За рахунок всіх цих гідроксильних груп епоксидні смоли добре скріплюються зі скловолокном. І в них є ряд властивостей, яких неможливо домогтися при використанні дешевших матеріалів для матриць. Вони не поглинають воду, не занадто сильно стискаються при тужавінні. І вони можуть використатися при вищих температурах, у деяких випадках аж до 160 °С.

Але для застосування виробів при високих температурах поки не знайшли гарного рішення. Є безліч варіантів. Полііміди добре витримують високі температури, але вони сильно поглинають воду, що призводить до їхнього руйнування. Полібензоксазолі добре витримують високі температури, але майже не піддаються обробці. Деякі люди зацікавлені у створенні повністю вуглеводневих матриць (рис. 5.7). Дослідження в цієї області все ще проводяться.

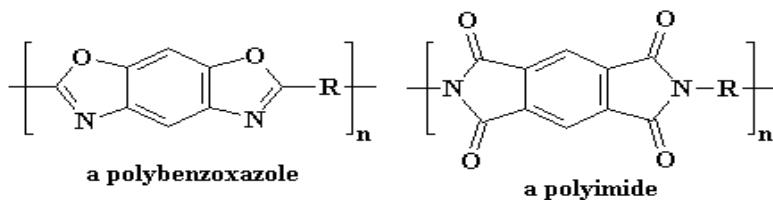


Рис. 5.7. Схема створення вуглеводневих матриць

Один з найцікавіших застосувань – це аерокосмічна промисловість. Зараз великий інтерес виявляється до створення космічного літака, що міг би долетіти від Токію до Лос-Анджелеса за 20 хв. Цей літак буде під час польоту виходити на навколосезну орбіту. Це значить, що йому доведеться знову входити в щільні шари атмосфери, а повернення в щільні шари атмосфери приведе до генерації великої кількості тепла на поверхні літака. Для того, щоб витримати такі навантаження, потрібні композиційні матеріали.

Контрольні запитання до розділів 5.1.–5.2.

1. Чому була розпочата інтенсивна систематична розробка нових матеріалів?
2. Яка ймовірність того, що вже в найближчому майбутньому будуть створені матеріали з міцністю, що у багато разів перевищує її значення у наявних сьогодні сплавів?
3. Яка перспектива відкривається для комбінованих матеріалів, посиленних або волокнами, або твердими диспергувальними частинками?
4. Навіщо в неорганічну металеву або органічну полімерну матрицю введено якнайтонші високоміцні волокна зі скла, вуглецю, бору, берилію, сталі або ниткоподібні монокристали?
5. Чому комбіновані матеріали мають максимальну міцність, високий модуль пружності й невисоку щільність?
6. Чому композиційний матеріал (конструкційний металевий або неметалевий) – це матеріал, у якому є підсилювальні елементи у вигляді ниток, волокон або пластівців міцнішого матеріалу?

7. Чому до композиційних матеріалів належать пластик, армований борними, вуглецевими, скляними волокнами, джгутами або тканинами на їх основі, а також алюміній армований нитками сталі, берилію тощо?
8. Навіщо потрібні композиційні матеріали із необхідними значеннями міцності, жароміцності, модуля пружності, абразивної стійкості, а також з необхідними магнітними, діелектричними, радіопоглинальними та іншими спеціальними властивостями?
9. Чому композиційні матеріали складаються з металевої матриці, зміщеної волокнистими матеріалами або тонкодисперсними тугоплавкими частинками, що не розчиняються в основному металі (дисперсно-зміщеному матеріалі)?
10. Навіщо створюють композиційні матеріали з неметалевою матрицею?
11. Як використовують неметалічні матриці з полімерів, вуглецеві й керамічні матеріали, зокрема, епоксидну, фенолоформальдегідну і поліамідну смоли, вугільні, коксовані або піровуглецеві з синтетичних полімерів, підданих піролізу? Навести приклади.
12. Чому вміст зміцнювача, в орієнтованих матеріалах становить 60–80 об. %, у неорієнтованих (з дискретними волокнами і ниткоподібними кристалами) – 20–30 об. %?
13. Чому, чим вищі міцність і модуль пружності волокон, тим вищі міцність і жорсткість композиційного матеріалу?
14. Як визначають властивості матриці та міцність композиції у разі зміщення і стиснення, а також опір руйнуванню від втомиленості?
15. Як за зовнішнім виглядом зміцнювача класифікують композиційні матеріали?
16. Як можна створити матеріали з ізотропними та анізотропними властивостями?
17. Чи можна укласти волокна під різними кутами, варіюючи властивості композиційних матеріалів? Як від порядку укладання шарів по товщині пакета залежать вигинальні та крутильні жорсткості матеріалу?
18. Чому тривимірні матеріали можуть мати будь-яку товщину у вигляді блоків, циліндрів, а об'ємні тканини збільшують міцність на відрив і опір зміщенню, порівняно із шаруватими і як

система з чотирьох ниток будується шляхом розкладання зміцнювача діагоналями куба?

19. Чому структура з чотирьох ниток рівноважна, має підвищену жорсткість під час зміщення в основних площинах? Проте чому створення чотиринаправлених матеріалів складніше, ніж тринаправлених?
20. Чи можна розглядати як композит будь-який матеріал, виготовлений з більше, ніж однієї складової, наприклад, залізобетон, зроблений з цементу, гравію й піску, і для посилення в ньому прокладена сталева арматура?
21. Чому поліматричні композиційні матеріали зроблені з одних полімерів або з полімерів у сполученні з іншими матеріалами і чому особливу увагу приділяють композиційним матеріалам, посиленим волокнами, або волокнітом?
22. Яка ідея Чарльза Макінтоша актуальна і сьогодні?
23. Хто вирішив два шари бавовняної тканини розмістити у натуральній гумі (поліізопрен), зробивши в такий спосіб тришаровий пиріг, який і донині у Великобританії називають скорочено «мак»?
24. Що відбувається з волокнами фіберглас ТМ у процесі взаємодії з поліефіром з подвійними вуглець-вуглецевими зв'язками і стиролом?
25. Як сконструйоване скловолокно зі стиролу і поліефіру?
26. Чому стирол і подвійні зв'язки поліефіру взаємодіють за механізмом радикальної вінілової полімеризації з утворенням пластика з тривимірною структурою?
27. Чому в скловолокні фібергласі ТМ волокна не розміщені в будь-якому заданому напрямку, а є заплутаною масою?
28. Як зробити композиційний матеріал міцним тільки в одному напрямку?
29. Як впливає матриця на волокно? Чому не використовують волокна в чистому вигляді?
30. Які переваги й недоліки скла?
31. Де використовують кевлар?
32. Чому вуглецеве волокно міцніше від кевлару, може витримувати більші навантаження без руйнування, а кевлар має вищу удароміцність і може поглинати більшу енергію без руйнування?

33. Чому кузови автомобілів Шевроле Корвет (Chevrolet Corvette) виготовляють з композитів, використовуючи скловолокна й матриці з ненасиченого поліефіру?
34. Чому при виготовленні поліефірної смоли використовують дієпоксид з акриловою або метакриловою кислотою?
35. Чому поліефірні смоли мають переваги, порівняно із ненасиченими поліефірами?
36. Чому поліефірні смоли не поглинають так сильно воду й не так сильно стискаються після тверднення?
37. Чому поліефірні смоли мають високу хімічну стійкість та добре з'єднуються зі склом?
38. Чому під дією високих температур використовують матриці з епоксидних смол, а при виготовленні поліефірних смол додають не акрилову кислоту, а діамін?
39. За рахунок чого гідроксильні групи епоксидних смол добре скріплюються зі скловолокном?
40. Чому неможливо домогтися властивості, використовуючи дешеві матеріали для матриць, що не поглинають воду?
41. Чому під час твердіння композитів можуть використовуватися стискання за більш високих температур (до 160 °C)?
42. Чому полібензоксазолі добре витримують високі температури, але майже не піддаються обробці?
43. Чому дехто зацікавлений у створенні повністю вуглеводневих матриць для аерокосмічної промисловості й створення космічного літака, що міг би долетіти від Токію до Лос-Анджелеса за 20 хв., та вийти на навколоземну орбіту?

5.3. Класифікація композиційних матеріалів

5.3.1. Волокнисті композиційні матеріали

Часто композиційний матеріал є шаруватою структурою, в якій кожен шар армований великим числом паралельних безперервних волокон. Кожен шар можна армувати також безперервними волокнами, витканими у тканину, яка є вихідною формою, по ширині та довжині відповідною кінцевому матеріалу. Нерідко волокна сплітають у тривимірні структури.

Композиційні матеріали відрізняються від звичайних сплавів вищими значеннями тимчасового опору і межі витривалості (на 50–10 %), модуля пружності, коефіцієнта жорсткості (E/γ) і зниженою схильністю до тріщиноутворення. Вживання композиційних матеріалів підвищує жорсткість конструкції при одночасному зниженні її металоємності.

Міцність композиційних (волокнистих) матеріалів визначається властивостями волокон; матриця, в основному повинна перерозподіляти напруження між армуючими елементами. Тому міцність і модуль пружності волокон мають бути значно більшими, ніж міцність і модуль пружності матриці. Жорсткі армуючі волокна сприймають напруження, які виникають в композиції при навантаженні, додають їй міцності і жорсткості у напрямі орієнтації волокон.

Для зміцнення алюмінію, магнію та їх сплавів застосовують борові ($\sigma_B = 2500 \div 3500$ МПа, $E = 38 \div 420$ ГПа) і вуглецеві ($\sigma_B = 1400 \div 3500$ МПа, $E = 160 \div 450$ ГПа) волокна, а також волокна з тугоплавких з'єднань (карбідів, нітриду, бориду і оксидів), що мають високу міцність і модуль пружності. Так, волокна карбіду кремнію діаметром 100 мкм мають $\sigma_B = 2500 \div 3500$ МПа, $E = 450$ ГПа. Нерідко як волокна використовують прокатану проволоку з високоміцних сталей.

Для армування титана і його сплавів застосовують молібденовий дріт, волокна сапфіру, карбіду кремнію і бориду титану.

Підвищення жароміцності нікелевих сплавів досягається армуванням їх вольфрамовим або молібденовим дротом. Металеві волокна використовують і в тих випадках, коли потрібні висока теплопровідність і електропровідність. Перспективними зміцнювачами для високоміцних і високомодульних волокнистих композиційних матеріалів є ниткоподібні кристали з оксиду і нітриду алюмінію, карбіду та нітриду кремнію, карбіду бору і ін., що мають $\sigma_B = 15000 \div 28000$ МПа і $E = 400 \div 600$ ГПа. У табл. 5.1 наведені властивості деяких волокнистих композиційних матеріалів.

**Механічні властивості композиційних матеріалів
на металевій основі**

Матеріал	σ_B , МПа	σ_{-1} , МПа	E , ГПа	σ_B/γ	E/γ
Бор-алюміній (ВКА-1А)	1300	600	220	500	84,6
Бор-магній (ВКМ-1)	1300	500	220	590	100
Алюміній-вуглець (ВКУ-1)	900	300	220	450	100
Алюміній-сталь (КАС-1А)	1700	350	110	370	24,40
Нікель-вольфрам (ВКН-1)	700	150	—	—	—

Композиційні матеріали на металевій основі володіють високою міцністю (σ_B , σ_{-1}), і жароміцністю, в той же час, вони малопластичні. Проте волокна в композиційних матеріалах зменшують швидкість поширення тріщин, що зароджуються у матриці, та практично повністю зникає при цьому раптове крихке руйнування. Характерною особливістю волокнистих одноосних композиційних матеріалів є анізотропія механічних властивостей вздовж і поперек волокон і мала чутливість до концентраторів напружень.

Розглянемо залежність σ_B і E боралюмінієвого композиційного матеріалу від вмісту борного волокна вздовж і поперек осі армування. Чим більше об'ємний вміст волокон, тим вищі, σ_B , σ_{-1} і E уздовж осі армування. Проте необхідно враховувати, що матриця може передавати напруження волокнам лише у тому випадку, коли існує міцний зв'язок на поверхні розділу «армуюче волокно – матриця». Для запобігання контакту між волокнами матриця повинна повністю оточувати всі волокна, що досягається при вмісті її не менше 15–20 %.

Матриця і волокно не повинні між собою взаємодіяти (має бути відсутньою взаємна дифузія) при виготовленні та експлуатації, оскільки це може привести до пониження міцності композиційного матеріалу.

Анізотропія властивостей волокнистих композиційних матеріалів враховується при конструюванні деталей для оптимізації властивостей шляхом узгодження поля опору з полями напружень.

Армування алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавів безперервними тугоплавкими волокнами бору, карбіду кремнію, дибориду титану і оксиду алюмінію значно підвищує жароміцність. Особливістю композиційних матеріалів є мала швидкість зниження міцності в часі з підвищенням температури.

Основним недоліком композиційних матеріалів з одно- і двовимірним армуванням є низький опір міжшаровому зсуву і поперечному обриву. Цього позбавлені матеріали з об'ємним армуванням.

5.3.2. Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали

На відміну від волокнистих композиційних матеріалів, у дисперсно-зміцнених композиційних матеріалах матриця є основним елементом, що несе навантаження, а дисперсні частинки гальмують рух в ній дислокацій. Висока міцність досягається при розмірі часток 10–500 нм при середній відстані між ними 100–500 нм і рівномірному розподілі їх у матриці. Міцність і жароміцність, залежно від об'ємного вмісту зміцнюючих фаз, не підкоряються закону адитивності. Оптимальний вміст другої фази для різних металів неоднаковий, але, зазвичай, не перевищує 5–10 об. %.

Використання як зміцнюючої фази стабільних тугоплавких з'єднань (оксиди торію, гафнію, ітрію, складні з'єднання оксидів і рідкоземельних металів), що не розчиняються у матричному металі, дозволяє зберегти високу міцність матеріалу до $0,9\text{--}0,95 T_{\text{пл}}$. Через це такі матеріали частіше застосовують як жароміцні. Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали можуть бути отримані на основі більшості вживаних у техніці металів і сплавів.

Найширше використовують сплави на основі алюмінію – САП (спечений алюмінієвий порошок). САП складається з алюмінію і дисперсних лусочок Al_2O_3 . Частки Al_2O_3 ефективно гальмують рух дислокацій і тим самим підвищують міцність сплаву. Вміст Al_2O_3 в САП коливається від 6–9 % (САП-1) і до 13–18 % (САП-3). Із збільшенням вмісту Al_2O_3 $\sigma_{\text{в}}$ підвищується від 300 для САП-1 до 400 МПа для САП-3, а відносне подовження, відповідно, знижується з 8 до 3 %. Щільність цих матеріалів дорівнює щільності алюмінію, вони не поступаються йому корозійною стійкістю і навіть можуть замінювати титан і корозійностійкі сталі при роботі в інтервалі температур 250–500 °С. Тривалою міцністю вони перевершують

алюмінієві сплави, що деформуються. Тривала міцність σ_{100} для сплавів САП-1 і САП-2 при 500 °С складає 45–55 МПа.

Великі перспективи у нікелевих дисперсно-зміцнених матеріалів. Найбільш високу жароміцність мають сплави на основі нікелю з 2–3 % двооксиду торію або двооксиду гафнію. Матриця цих сплавів, зазвичай, γ -твердий розчин Ni + 20 % Cr, Ni + 15 % Mo, Ni + 20 % Cr і Mo. Широке вживання отримали сплави ВДУ-1 (нікель, зміцнений двооксидом торію), ВДУ-2 (нікель, зміцнений двооксидом гафнію) і ВД-3 (матриця Ni + 20 % Cr, зміцнена окислом торію). Ці сплави володіють високою жароміцністю. При температурі 1200 °С сплав ВДУ-1 має $\sigma_{100} \cong 75$ МПа і $\sigma_{1000} \cong 65$ МПа, сплав ВД-3 – $\sigma_{100} \cong 65$ МПа. Дисперсно-зміцнені композиційні матеріали так само, як і волокнисті, є стійкими до зниження міцності з підвищенням температури і тривалості витримки при даній температурі.

5.3.3. Скловолокніти

Скловолокніти – це композиція, що складається із синтетичної смоли, яка є єднальною, і скловолокнистого наповнювача. Як наповнювач застосовують безперервне або коротке скловолокно. Міцність скловолокна різко зростає із зменшенням його діаметру (внаслідок впливу неоднорідностей і тріщин, що виникають у товстих перерізах). Для практичних цілей використовують волокно діаметром 5–20 мкм з $\sigma_p = 600 \div 3800$ МПа та $\varepsilon = 2 \div 3,5$ %.

Властивості скловолокна залежать також від вмісту в його складі лугу; кращі показники скла алюмоборосилікатного складу, де немає лугів.

Неорієнтовані скловолокніти містять як наповнювачі коротке волокно. Це дозволяє пресувати деталі складної форми, з металевою арматурою. Матеріал виходить з ізотопними міцнісними характеристиками, набагато вищими, ніж у прес-порошків і навіть волокнітів. Представниками такого матеріалу є скловолокніти АГ-4В, а також ДСВ (скловолокніти, що дозуються), які застосовують для виготовлення силових електротехнічних деталей, деталей машинобудування (золотники, ущільнення насосів тощо). При використанні як єднальне неграничних поліефірів отримують премікси ПСК (пастоподібні) і препреги АП і ППМ (на основі скляного мату). Препреги

можна застосовувати для великогабаритних виробів простих форм (кузови автомашин, човнів, корпусів приладів тощо).

Орієнтовані скловолоконніти мають наповнювачі у вигляді довгих волокон, розташованих орієнтовано окремими пасмами і що ретельно склеюються єднальним. Це забезпечує вищу міцність склопластика.

Скловолоконніти можуть працювати при температурах від -60°C до 200°C , а також у тропічних умовах, витримувати великі інерційні перевантаження. При старінні протягом двох років коефіцієнт старіння $K_c = 0,5 \div 0,7$. Іонізуючі випромінювання мало впливають на їх механічні та електричні властивості. З них виготовляють деталі високої міцності, з арматурою та різьбленням.

5.3.4. Карбоволоконніти

Карбоволоконніти (вуглепласти) є композиціями, що складаються з полімерного єднального (матриці) і зміцнювачей у вигляді вуглецевих волокон (карбоволокон).

Висока енергія зв'язку вуглецевих волокон дозволяє їм зберегти міцність при дуже високих температурах (у нейтральному і відновному середовищах до 2200°C), а також при низьких температурах. Від окислення поверхні волокна оберігають захисними покриттями (піролітичними). На відміну від скляних волокон, карбоволокна погано змочуються єднальним (низька поверхнева енергія), тому їх піддають травленню. При цьому збільшується міра активування вуглецевих волокон за змістом карбоксильної групи на їх поверхні. Міжшарова міцність при зсуві вуглепластиків збільшується в 1,6–2,5 рази. Застосовується віскерізація ниткоподібних кристалів TiO_2 , AlN і Si_3N_4 , що дає збільшення міжшарової жорсткості у 2 рази і міцності в 2,8 рази. Застосовуються просторово армовані структури.

Єднальними служать синтетичні полімери (полімерні карбоволоконніти); синтетичні полімери, піддані піролізу (коковані карбоволоконніти); піролітичний вуглець (піровуглецеві карбоволоконніти).

Епоксифенольні карбоволоконніти КМУ-1Л, зміцнені вуглецевою стрічкою, і КМУ-1У на джгуті, віскерізованому ниткоподібними кристалами, можуть тривало працювати при температурі до 200°C .

Карбоволоконніти КМУ-3 і КМУ-2Л отримують на епоксидноліноформальдегідному єднальному, їх можна експлуатувати при тем-

пературі до 100 °С, вони найбільш технологічні. Карбоволокніти КМУ-2 і КМУ-2Л на основі поліамідного єднального можна застосовувати при температурі до 300 °С.

Карбоволокніти відрізняються високим статистичним і динамічним опором втомі, зберігають цю властивість при нормальній і дуже низькій температурі (висока теплопровідність волокна запобігає саморозігріву матеріалу за рахунок внутрішнього тертя). Вони водо- і хімічно стійкі. Після дії на повітрі рентгенівського випромінювання $\sigma_{изг}$ і E майже не змінюються.

Теплопровідність вуглепластиків в 1,5–2 рази вища, ніж теплопровідність склопластиків. Вони мають наступні електричні властивості: $\rho_v = 0,0024 \div 0,0034$ Ом·см (уздовж волокон); $\epsilon = 10$ і $\tan \delta = 0,001$ (при частоті струму 10^{10} Гц).

Карбоскловолокніти містять разом з вугільними скляні волокна, що здешевлює матеріал.

5.3.5. Карбоволокніти з вуглецевою матрицею

Коксовані матеріали отримують із звичайних полімерних карбоволокнитів, підданих піролізу в інертній або відновній атмосфері. При температурі 800–1500 °С утворюються графітовані карбоволокніти, що карбонізують при 2500–3000 °С. Для отримання піровуглецевих матеріалів зміцнювач викладається за формою виробу і розміщується у печі, в якій пропускається газоподібний вуглеводень (метан). При певному режимі (температурі 1100 °С і залишковому тиску 2660 Па) метан розкладається, і піролітичний вуглець, що утворюється, осідає на волокнах зміцнювача, зв'язуючи їх.

При піролізі єднальної речовини утворюється кокс, що має високу міцність зчеплення з вуглецевим волокном. Через це композиційний матеріал володіє високими механічними і абляційними властивостями, стійкістю до термічного удару.

Карбоволокніт з вуглецевою матрицею типу КУП-ВМ значеннями міцності та ударної в'язкості в 5–10 разів перевищує спеціальний графіт; при нагріванні в інертній атмосфері та вакуумі він зберігає міцність до 2200 °С, на повітрі окислюється при 450 °С і вимагає захисного покриття. Коефіцієнт тертя одного карбоволокніту з вуглецевою матрицею по іншому високий (0,35–0,45), а знос малий (0,7–1 мкм на гальмування).

Фізико-механічні властивості карбоволокнітів наведені в таблицях 5.2 і 5.3.

Таблиця 5.2

Фізико-механічні властивості однонаправлених композиційних матеріалів з полімерною матрицею

Матеріал	Межа міцності, МПа				Модуль пружності, ГПа		
	При розтягуванні	При стисканні	При вигоні	При зсуві	При розтягуванні	При вигоні	При зсуві
<i>Карбоволокніти:</i>							
КМУ-1л	650	350	800	25	120	100	2,8
КМУ-1у	1020	400	1100	30	180	145	3,50
КМУ-1в	1000	540	1200	45	180	160	5,35
КМУ-2в	380	—	—	—	81	—	—
<i>Бороволокніти:</i>							
КМВ-1м	1300	1160	1750	60	270	250	9,8
КМВ-1к	900	920	1250	48	214	223	7,0
КМВ-2к	1250	1250	1550	60	260	215	6,8
КМВ-3к	1300	1500	1450	75	260	238	7,2
<i>Карбоволокніт з вуглецевою матрицею КУП-ВМ</i>	200	260	640	42	160	165	—
<i>Органоволокніти:</i>							
З еластичним волокном	100–190	75	100–180	—	2,5–8,0	—	—
З жорстким волокном	650–700	180–200	400–450	—	35	—	—

Таблиця 5.3

Фізико-механічні властивості однонаправлених композиційних матеріалів з полімерною матрицею

Матеріал	Питома жорсткість E/ρ , 10^3 км	Відносне подовження при розриві, %	Питома міцність σ/ρ , км	Ударна в'язкість, кДж/м ²	Опір стомленості на базі 10^7 циклів, МПа	Довготермінова міцність при вигині за 1000 год., МПа	Щільність, т/м ³
<i>Карбо-волокніти:</i>							
КМУ-1л	8,6	0,5	46	50	300	480	1,4
КМУ-1у	12,2	0,6	70	44	500	880	1,47
КМУ-1в	11,5	0,6	65	84	350	900	1,55
КМУ-2в	6,2	0,4	30	–	–	–	1,3
<i>Боро-волокніти:</i>							
КМВ-1м	–	0,3–0,5	–	90	400	1370	2,1
КМВ-1к	10,7	0,3–0,4	43	78	350	1220	2,0
КМВ-2к	13,0	0,3–0,4	50	110	400	1200	2,0
КМВ-3к	12,5	0,3–0,4	65	110	420	1300	2,0
<i>Карбо-волокніт з вуглецевою матрицею КУП-ВМ</i>	–	–	–	12	240	–	1,35
<i>Органо-волокніти:</i>							
З еластичним волокном	0,22–0,6	10–20	8–15	500–600	–	–	1,15–1,3
З жорстким волокном	2,7	2–5	50	–	–	–	1,2–1,4

5.3.6. Бороволокніти

Бороволокніти є композиціями з полімерного єднального і зміцнювача – борних волокон.

Бороволокніти відрізняються високою міцністю при стискуванні, зсуві та зрізі, низькою повзучістю, високою твердістю і мо-

дулем пружності, теплопровідністю і електропровідністю. Комірча-ста мікроструктура борних волокон забезпечує високу міцність при зсуві на кордоні розділу з матрицею.

Окрім безперервного борного волокна застосовують комплексні боросклоніти, в яких кілька паралельних борних волокон обплітаються склоніткою, з високою формостійкістю. Вживання боро-склоніток полегшує технологічний процес виготовлення матеріалу.

Як матриці для здобуття бороволокнітів використовують модифіковані епоксидні та поліамідні єднальні. Бороволокніти КМБ-1 і КМБ-1К призначені для тривалої роботи при температурі 200 °С; КМБ-3 і КМБ-3К не вимагають високого тиску при переробці та можуть працювати при температурі до 100 °С; КМБ-2К працездатний при 300 °С.

Бороволокніти володіють високим опором втомі, вони стійки до дії радіації, води, органічних розчинників і паливно-мастильних матеріалів.

Оскільки борні волокна є напівпровідниками, то бороволокніти володіють підвищеною теплопровідністю і електропровідністю: $\lambda = 45 \text{ кДж/(м} \cdot \text{К)}$; $\alpha = 4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (уздовж волокон); $\rho_V = 1,94 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; $\epsilon = 12,6 \div 20,5$ (при частоті струму 10^7 Гц); $\text{tg} \delta = 0,02 \div 0,051$ (при частоті струму 10^7 Гц). Для бороволокнітів міцність при стискуванні в 2–2,5 рази більша, ніж для карбоволокнітів.

Фізико-механічні властивості бороволокнітів наведені у таблиці 5.2.

5.3.7. Органоволокніти

Органоволокніти є композиційними матеріалами, що складаються з полімерного єднального матеріалу і зміцнювачів (наповнювачів) у вигляді синтетичних волокон. Такі матеріали володіють малою масою, порівняно високими питомою міцністю і жорсткістю, стабільні при дії знакозмінних навантажень і різкій зміні температури. Для синтетичних волокон втрати міцності при текстильній переробці невеликі; вони малочутливі до пошкоджень.

Для органоволокнітів значення модуля пружності та температурних коефіцієнтів лінійного розширення зміцнювача і єднального матеріалу близькі. Відбувається дифузія компонентів єднального

матеріалу у волокна і хімічна взаємодія між ними. Структура матеріалу є бездефектною. Пористість не перевищує 1–3 % (у інших матеріалах 10–20 %). Звідси стабільність механічних властивостей органоволокнітів при різкому перепаді температур, дії ударних і циклічних навантажень. Ударна в'язкість висока (400–700 кДж/м²). Недоліком цих матеріалів є порівняно низька міцність при стискуванні та висока повзучість (особливо для еластичних волокон).

Органоволокніти стійкі в агресивних середовищах і у вологому тропічному кліматі; діелектричні властивості високі, а теплопровідність низька. Більшість органоволокнітів можуть тривало працювати при температурі 100–150 °С, а на основі поліамідного єдиального матеріалу і поліоксидазольних волокон – при температурі 200–300 °С.

У комбінованих матеріалах разом із синтетичними волокнами застосовують мінеральні (скляні, карбоволокна і бороволокна). Такі матеріали володіють більшою міцністю і жорсткістю.

Контрольні запитання до підрозділу 5.3.

1. Чому композиційні матеріали з волокнистим наповнювачем (змцнювач) за механізмом армуючої дії поділяють на дискретні та з безперервним волокном?
2. Чому композиційний матеріал часто є шаруватою структурою, в якій кожен шар армований великою кількістю паралельних безперервних волокон?
3. Чому жорсткі армуючі волокна сприймають напруження, яке виникає в композиції під час навантаження, надають їй міцності й жорсткості, залежно від орієнтації волокон?
4. Чому для зміцнення алюмінію, магнію та їх сплавів застосовують борові й вуглецеві волокна, волокна з тугоплавких сполук (карбідів, нітриду, бори́ду і оксидів)?
5. Чому для армування титану і його сплавів застосовують молибденовий дріт, волокна сапфіру, карбїду кремнію і бори́ду титану?
6. Чому перспективними змцнювачами для високоміцних і високомодульних волокнистих композиційних матеріалів є ниткоподібні кристали з оксиду і нітриду алюмінію, карбїду і нітриду кремнію, карбїду бору тощо?

7. Чому волокна в композиційних матеріалах знижують швидкість поширення тріщин, що зароджуються в матриці, й майже повністю запобігають раптовому крихкому руйнуванню?
8. Чому відмітною особливістю волокнистих одноосьових композиційних матеріалів є анізотропія механічних властивостей уздовж і поперек волокон і низька чутливість до концентраторів напруження?
9. Чому для запобігання контакту між волокнами матриця має повністю охоплювати всі волокна?
10. Чому анізотропію властивостей волокнистих композиційних матеріалів враховують, конструюючи деталі для оптимізації властивостей за рахунок узгодження поля опору з полями напруження?
11. Чому основним недоліком композиційних матеріалів з одно- і двовимірним армуванням є низький опір міжшаровому зміщенню і поперечному обриву, на відміну від матеріалів з об'ємним армуванням?
12. Чому висока міцність досягається при розмірі частинок 10–500 нм, середній відстані між ними 100–500 нм і рівномірному розподілі їх у матриці?
13. Чому використовують як зміцнювальні фази стабільних тугоплавких сполук, що не розчиняються в матричному металі?
14. Чому найширше використовують сплави на основі алюмінію – САП?
15. Чому зі збільшенням вмісту Al_2O_3 σ_B підвищується від 300 для САП-1 до 400 МПа для САП-3, а відносне подовження, відповідно, знижується від 8 до 3 %?
16. Чому вищу жароміцність мають сплави на основі нікелю з 2–3 % двооксиду торію або двооксиду гафнію?
17. Чому дисперсно-зміцнені композиційні матеріали, як і волокнисті, стійкі до знеміцнення з підвищенням температури і тривалості витримки температури?
18. Чому матриця жароміцних сплавів – це, зазвичай, γ -твердий розчин $Ni + 20\% Cr$, $Ni + 15\% Mo$, $Ni + 20\% Cr + Mo$, її широко впроваджують у вигляді сплавів ВДУ-1 (нікель, зміцнений двоокисом торію), ВДУ-2 і ВДУ-3?

19. Чому скловолокніти – це композиції, що складаються з синтетичної смоли, що є єднальним матеріалом, і скловолокнистого наповнювача?
20. Як різко зростає міцність скловолокно зі зменшенням його діаметра (внаслідок впливу неоднорідностей і тріщин, що виникають у товстих перерізах)?
21. Чому для практичних цілей використовують волокно діаметром 5–20 мкм з $\sigma_p = 600 \div 3800$ МПа і $\varepsilon = 2 \div 3,5$ %?
22. Чому неорієнтовані скловолокніти містять як наповнювач коротке волокно, що дозволяє пресувати деталі складної форми, з металевою арматурою?
23. Чому орієнтовані скловолокніти мають наповнювачі у вигляді довгих волокон, які розміщені окремими пасмами і ретельно склеюються єднальним матеріалом, що забезпечує вищу міцність склопластику?
24. Чому скловолокніти можуть працювати при температурах від – 60 до 200 °С, а також у тропічних умовах, витримувати великі інерційні перевантаження, а при старінні протягом двох років коефіцієнт старіння $K_C = 0,5 \div 0,7$?
25. Чому карбоволокніти (вуглепласти) є композиціями, що складаються з полімерного єднального матеріалу (матриці) і зміцнювачів у вигляді вуглецевих волокон (карбоволокон)?
26. Чому від окислення поверхні волокна оберігають захисними покриттями (піролітичними) і, на відміну від скляних волокон, карбоволокна погано змочуються єднальним матеріалом (низька поверхнева енергія), тому їх піддають травленню?
27. Чому міжшарова міцність при зсуві вуглепластиків збільшується в 1,6–2,5 рази. Застосовується віскерізація ниткоподібних кристалів TiO_2 , AlN і Si_3N_4 , що дає збільшення міжшарової жорсткості в 2 рази і міцності в 2,8 рази, а також застосовують просторово армовані структури?
28. Чому єднальними матеріалами служать синтетичні полімери?
29. Чому для роботи за температур до 200 °С використовували синтетичні полімери, які підлягають піролізу, піролітичний вуглець, епоксифенольні карбоволокніти КМУ-1Л, зміцнені вуглецевою стрічкою, і КМУ-1У на джгуті, віскерізованому ниткоподібними кристалами?

30. Чому карбоволокніти КМУ-3 і КМУ-2Л, що отримують на епоксіаніліноформальдегідному єднальному матеріалі, можна використовувати за температури до 100 °С?
31. Чому найбільш технологічні карбоволокніти КМУ-2 і КМУ-2Л на основі поліамідного єднального матеріалу можна застосовувати за температури до 300 °С?
32. Чому теплопровідність вуглепластиків у 1,5–2 рази вища, ніж теплопровідність склопластиків?
33. Чому коксовані матеріали отримують зі звичайних полімерних карбоволокнітів, підданих піролізу в інертній або відновній атмосфері?
34. Чому за температури 800–1500 °С утворюються графітовані карбоволокніти, що карбонізують за 2500–3000 °С?
35. Чому, за певного режиму, метан розпадається, і утворений піролітичний вуглець осідає на волокнах зміцнювача, зв'язуючи їх?
36. Чому у процесі піролізу єднальної речовини утворюється кокс, що має високу міцність зчеплення з вуглецевим волокном?
37. Чому карбоволокніт з вуглецевою матрицею КУП-ВМ за значеннями міцності й ударної в'язкості в 5–10 разів перевищує спеціальний графіт; після нагрівання в інертній атмосфері й вакуумі зберігає міцність до 2200 °С, а на повітрі окислюється за 450 °С і вимагає захисного покриття?
38. Чому бороволокніти мають високу міцність стиснення, зміщення та зрізування, низьку повзучість, високі твердість, модуль пружності, теплопровідність і електропровідність?
39. Чому комірчаста мікроструктура борних волокон забезпечує високу міцність на кордоні розділу з матрицею?
40. Чому бороволокніти КМБ-1 і КМБ-1К призначені для тривалої роботи за температури 200 °С?
41. Чому бороволокніти є напівпровідниками, мають високий опір втомленості, стійкі до дії радіації, води, органічних розчинників і паливно-мастильних матеріалів?
42. Чому органоволокніти є композиційними матеріалами, що складаються з полімерного єднального матеріалу і зміцнювачів (наповнювачів) у вигляді синтетичних волокон?
43. Чому органоволокніти мають малу масу, порівняно високі питомі міцність і жорсткість, стабільні під дією знакозмінних на-

вантажень і у разі різкої зміни температури і чому для синтетичних волокон втрати міцності при текстильній переробці невеликі, вони малочутливі до пошкоджень?

44. Чому в органоволокнітах значення модуля пружності й температурних коефіцієнтів лінійного розширення зміцнювача і єднального близькі, а дифузія компонентів єднального і волокно мають хімічну взаємодію?
45. Чому структура органоволокна бездефектна, пористість не перевищує 1–3 %, а в інших матеріалах дорівнює 10–20 %?
46. Чому механічні властивості органоволокнітів у разі різкого перепаду температур, дії ударних і циклічних навантажень є стабільними?
47. Чому ударна в'язкість органоволокнітів висока (400–700 кДж/м²), а недоліком цих матеріалів є порівняно низька міцність стиснення і висока повзучість (особливо для еластичних волокон)?
48. Чому органоволокніти стійкі в агресивних середовищах й у вологому тропічному кліматі, та їх діелектричні властивості високі, а теплопровідність низька?
49. Чому в комбінованих матеріалах, крім синтетичних волокон, застосовують мінеральні, і чому такі матеріали мають високу міцність і жорсткість?

5.4. Економічна ефективність застосування композиційних матеріалів

Сфери застосування композиційних матеріалів не обмежені. Вони застосовуються в авіації для високонавантажених деталей літаків (обшивки, лонжеронів, нервюр, панелей тощо) і двигунів (лопаток компресора і турбіни тощо), в космічній техніці для вузлів силових конструкцій апаратів, що піддаються нагріву, для елементів жорсткості, панелей, в автомобілебудуванні для полегшення кузовів, ресор, рам, панелей кузовів, бамперів і т. д., у гірській промисловості (буровий інструмент, деталі комбайнів тощо), у цивільному будівництві (прольоти мостів, елементи збірних конструкцій висотних споруд тощо) і в інших областях народного господарства.

Застосування композиційних матеріалів забезпечує новий якісний стрибок у збільшенні потужності двигунів, енергетичних і транспортних установок, зменшенні маси машин і приладів.

Технологія здобуття напівфабрикатів і виробів з композиційних матеріалів досить добре відпрацьована.

Композиційні матеріали з неметалічною матрицею, а саме полімерні карбоволокніти використовують у судно- і автомобілебудуванні (кузови гоночних машин, шасі, гребні гвинти); з них виготовляють підшипники, панелі опалювання, спортивний інвентар, частини ЕОМ. Високомодульні карбоволокніти застосовують для виготовлення деталей авіаційної техніки, апаратури для хімічної промисловості, в рентгенівському устаткуванні тощо.

Карбоволокніти з вуглецевою матрицею замінюють різні типи графіту. Вони застосовуються для теплового захисту, дисків авіаційних гальм, хімічно стійкої апаратури.

Вироби з карбоволокнітів застосовують в авіаційній і космічній техніці (профілі, панелі, ротори і лопатки компресорів, лопаті гвинтів і трансмісійні вали вертольотів тощо).

Органоволокніти застосовують як ізоляційний і конструкційний матеріал в електрорадіопромисловості, авіаційній техніці, автомобудуванні; з них виготовляють труби, ємкості для реактивів, покриття корпусів суден та інше.

5.5. Дія радіаційної обробки композиційних матеріалів на їх структуру і властивості

У полімерних композиційних матеріалах під дією опромінення часто спостерігається зміна структури хімічних сполук (наприклад, зшивання або деструкція макромолекул), збільшується міра полімеризації матриці, тобто відбувається скріплення залишкового мономеру, а також акцептація його вільними радикалами, що утворюються в полімері в процесі опромінення. Для армуючих волокон спостерігається додаткове зшивання на поверхні розділу «волокно—єднальний матеріал», яке змінює енергію взаємодії та збільшує адгезійну міцність волокон до єднального матеріалу епоксидної групи. Ймовірно, збільшуються зв'язки між волокнами.

У багатьох полімерів після опромінення до невеликих доз випромінюванням високої енергії спостерігається збільшення в'язкості, міри розгалуженості та середньої молекулярної маси. Радіаційне модифікування полімерів, в результаті зшивання макромолекул, забезпечує зміну ряду фізико-хімічних властивостей синтетичних матеріалів, а саме: підвищується теплостійкість, різко зменшується розчинність і проникність матеріалів для газів і рідин. У модифікованих полімерах дифузія різних компонентів ускладнена, зменшується міграція низькомолекулярних речовин. Окрім цього, під дією випромінювань активуються всілякі хімічні реакції, у тому числі – окислення, відновлення, декарбоксилювання, дезамінування, галюїдування, нітрування і ацетилювання [53]. Встановлено, що радіаційно-хімічний вихід не залежить від швидкості поглинання енергії системою. При поглинанні однієї і тієї ж кількості енергії виходять ті ж самі продукти, незалежно від того, чи тривало опромінення секунди, як при використанні пучка швидких електронів, або ж дні, як у разі вживання м'якого γ -випромінювання. Зазвичай, використовуються електрони з енергією від 0,5 до 5 МеВ, поглинена доза в межах 1,20 Мрад.

Випромінюванням можна отверджувати поліефірні смоли; у цьому випадку ініціатор не потрібний. Число радикалів, що ініціюють, контролюється дозою. Оскільки процес є ланцюговою реакцією, що відбувається унаслідок ненасиченості в поліефірі, то потрібні дози малі (порядку декілька Мегарад або менше). Полімери з високим вмістом ароматичних кілець (полістирол) мають найвищу стійкість до радіолізу; полімери з високим вмістом аліфатичної структури мають найменшу стійкість.

Енергія випромінювання, яка поглинається матеріалом, з часом перетворюється на тепло. Внаслідок цього поверхневі шари матеріалу нагріваються і розм'якшуються, результатом чого може бути зміна висоти мікронерівностей поверхні волокон. Зі збільшенням часу дії випромінювання спостерігається зростання коефіцієнта шорсткості і збільшення висоти мікронерівностей. Крім того, при такій обробці на поверхні утворюються вільні зв'язки, що змінюють поверхневу енергію. В результаті змінюється змочуваність, від величини якої залежить міцність зв'язку на кордоні розділу волокно – матриця. Тому є доцільним використовувати радіаційну обробку поверхні скляних, органічних, вуглецевих волокон з метою поліп-

шення адгезії між матрицею і волокнами, підвищення технологічних властивостей композиційних матеріалів замість того, що труть, яке традиційно застосовують для зміни стану і структури поверхні волокон.

Як правило, волокна в результаті радіаційної обробки зміцнюються, збільшення міцності може досягати 25 %.

Радіаційна модифікація скляних високомодульних волокон дозволяє збільшити межу міцності від 20 МПа до 24 МПа. Межа міцності композиційних матеріалів з ниткою СВМ-17 складає 18 МПа, а для матеріалів з модифікованою ниткою – 19,5 МПа. Практичне значення матеріалів, отриманих в результаті радіаційного модифікування, ще більш зросте, якщо буде доведено, що це шлях до різкого зниження міграції низькомолекулярних з'єднань з них, гальмуванню процесів старіння, а, зрештою, до зменшення біологічної активності синтетичних полімерних матеріалів.

5.6. Механіка руйнування композитних матеріалів

Композитні матеріали – пластики, гуми, гумоподібні матеріали – відносяться до пружно-спадкових середовищ. Відомо, що їх руйнування є процесом множинного зародження і розвитку мікротріщин: у період розсіяного руйнування аж до появи макротріщин відбувається зародження, рух, зростання і агрегація різного роду дефектів. Все це дозволяє використовувати як кількісну міру накопичення таких дефектів функцію пошкодженості, вигляд якої залежить від фізико-механічних характеристик матеріалу, механізму руйнування, впливу зовнішнього середовища тощо. При цьому руйнування, безумовно, має імовірнісну природу, а сам процес накопичення пошкоджень автотодельний, тобто подібний до самого себе. Тому цілком очевидно, що останнім часом як математичний апарат стали використовувати апарат теорії множини дробової розмірності – фракталів [53]. У рамках цієї моделі процес накопичення дефектів розглядається як розвиток самоподібного фрактального кластера, а початок його лавиноподібного зростання, зазвичай, інтерпретується як початок появи макротріщин.

Далі розглядається одна з найважливіших сторін механіки руйнування композитів – фрактальний аналіз поверхні руйнування

масивних гумових зразків при їх тривалому циклічному навантаженні. Використання фрактального трактування руйнування є сповна доречним з наступних причин. Для гум при циклічному навантаженні поверхня макротріщин має нерегулярну структуру з наявністю різного роду нерівностей [54]. Важливою особливістю такої поверхні є статична самоподібність рельєфу поверхні; при цьому властивість самоподібності зберігається на макро-, мезо- і мікрорівнях. Все це дозволяє моделювати таку нерегулярну структуру фрактальними поверхнями [53, 55].

5.6.1. Фрактальний аналіз поверхні циклічного руйнування матеріалів

Як відомо, поведінка таких матеріалів при циклічному навантаженні описується в рамках континуальної механіки суцільних середовищ і термодинаміки незворотних процесів. Ці класичні підходи дозволяють з достатньою точністю вирішувати багато задач, проте мають і принципові недоліки: за їх допомогою не можна описати співвідношення між механічними властивостями гуми та її структурними характеристиками. У цьому плані певний інтерес представляє використання методів фрактального аналізу, які останнім часом успішно використовуються для опису деформації та руйнування самих різноманітних матеріалів і систем.

Викладені нижче результати досліджень переслідуювали рішення конкретної задачі: визначити фрактальну розмірність поверхні руйнування гуми при її тривалій циклічній деформації та показати, що матеріал у зоні магістральної тріщини (тобто в зоні інтенсивної пошкодженості) володіє нелінійними властивостями.

Слід підкреслити, що у відомій літературі відсутні дані або відомості про фрактальне трактування циклічного руйнування гум. Тому автори визнали доречним основному вмісту матеріалу передбачити виклад основних положень фрактальної теорії пружності твердих тіл, акцентуючи увагу на тих вже досліджених матеріалах (в основному полімерах, металах і гірських породах), властивості яких близькі до механічних властивостей гум. Слід відзначити, що гума, через специфіку своєї будови, є не зовсім зручним матеріалом для фрактального аналізу; можливо, це і є однією з причин відсутності відповідних публікацій у періодичній доступній літературі.

Викладемо накопичену експериментальну інформацію в розглядаємому контексті у вигляді коротких емпіричних узагальнень.

1. Спостережувана експериментально кінетика руйнування твердих тіл обумовила важливе емпіричне узагальнення: макроруйнування матеріалу можна розглядати як процес множинного мікроруйнування; виникнення магістральної тріщини, що обумовлює тривалий період накопичення руйнації. У гумах це особливо добре виявляється при тривалих (декілька років) циклічних навантаженнях [54]. За цей період відбувається імовірнісний процес зародження, руху, зростання і агрегації мікрodefektів самого різного вигляду: пір, субмікротріщин, мікротріщин тощо. При цьому, як було відзначено в [56], процес розвитку мікрodefektів автомодельний, тобто подібний до самого себе: в процесі руйнування змінюються лише розмірні параметри, а безрозмірні характеристики мікрodefektів, наприклад, форма кривої розподілу їх числа по розмірах, залишаються без змін. Фрактограми поверхні руйнування гум, показані на рис. 5.8 (див. також в [54]) підтверджують локальну автомодельність на мікро- і макрорівнях.

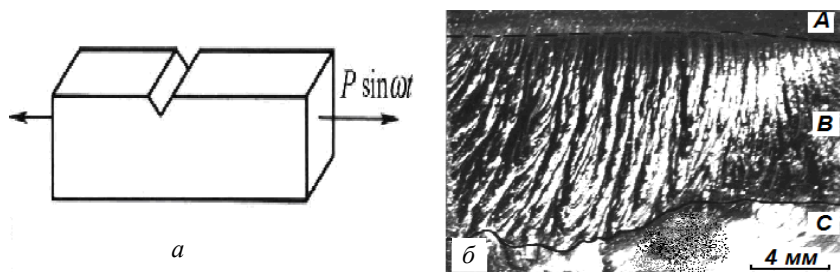


Рис. 5.8. Втомні борозенки на поверхні руйнування, де *a* – схема навантаження, *б* – фрактограма поверхні втомого руйнування

Таким чином, в процесі руйнування каскад мікрodefektів зростає як самоподібний кластер. Спостережуваний у гумі в реальних умовах фрактальний кластер відображає динаміку процесу руйнування, створений за випадковим законом і, на перший погляд, має абсолютно неупорядковану структуру. Проте, дослідження показують, що кластер наділений строгою ієрархією структури і має внутрішній порядок, який є фрактальною розмірністю кластера.

Автори роботи [57] вважають, що полімерну сітку можна розглядати як автомодельний протікаючий (перколювання) фрактал, а її руйнування можна представити у вигляді кінетичного процесу, який походить з однієї точки. При цьому якщо фрактальна розмірність окремого полімерного ланцюга $d_f = 2$, то розмірність полімеру може мати і дробове значення, лежачі в межах $2 < d_f < 3$.

2. За аналогією з класичною теорією пружності, був запропонований варіант теорії пружності фракталів; у основі його лежать два експериментально встановлених закони [58–59]: закон Гука, що постулював пропорційність відносної деформації v_e твердого тіла діючим напруженням, і закон Пуассона, згідно якому існує ефект поперечних деформацій за відсутності відповідних напружень (ν – коефіцієнт Пуассона).

У цьому випадку справедливі два твердження.

По-перше, пружна деформація фрактала під дією зовнішньої сили F , віднесеної до одиничного перерізу, наводить до появи одиниці нового характерного масштабу довжини L_F

$$F = (\partial u / \partial L_F) - T(\partial S / \partial L_F),$$

де перший член обумовлений енергетичною складовою пружності фрактала, а другий – ентропією (u – енергія, S – ентропія, T – температура).

По-друге, при пружній деформації фрактала самоподібність структурних змін (розвиток каскаду пошкоджень) зберігається, тобто $d_f = \text{const}$.

Таким чином, коефіцієнт поперечної деформації фрактала ν однозначно визначається його розмірністю d_f і розмірністю охоплюючого його простору d . При $d = 3$

$$\nu = (d_f / d - 1) - 1 \quad \text{або} \quad d_f = (d - 1)(1 + \nu);$$

$$G = (d - 1) E / 2d_f, \quad B = E / d(d - d_f),$$

де G , E , B – відповідно, модулі зсуву, пружності і об'ємної пружності.

Як відомо, реальна поверхня руйнування гум має шорстку, нерегулярну структуру, що відображає динаміку процесу руйнування [54]. При цьому, незважаючи на хаотичність, що здається, поверхня руйнування гуми володіє властивостями самоподібності на мікро- і

макрорівнях. Якщо площа S такої самоподібної (автомодельної) поверхні вкрита квадратами зі стороною R_0 , то вона буде пропорційна

$$S = (R/R_0)^{d_f - 2},$$

де d_f – фрактальна розмірність Хаусдорфа-Бесиковіча.

Для гладких поверхонь руйнування (у гумі вони при циклическому руйнуванні не спостерігаються) $d_f = d - 1$ і при $d = 3$ (евклідовий простір) $d_f = 2$.

Як наголошувалося вище, методи фрактального аналізу дозволяють отримати узагальнені співвідношення між механічними характеристиками гуми і параметрами її структури. Випробовувані гумові зразки мали розмірність Евкліда $d = 3$; їх фрактальна розмірність змінювалась у межах $2 < d_f < 3$. Встановлено, що саме дробова частина d_f відображає відхилення структури реального тіла від класичного евклідова тіла, а величина фрактальної розмірності поверхні руйнування d_p показує відмінність реальної поверхні руйнування $d_p > 2$ від ідеально лінійної. Якщо в лінійній механіці руйнування розмірність площини прийнята $d_p = 2$, то в реальних поверхнях руйнування завжди $d_p > 2$.

Для композитних матеріалів із квазів'язким руйнуванням отриманий вираз, що пов'язує фрактальну розмірність з коефіцієнтом Пуассона [59].

При $\nu = 0,5$ величина $d_p = 2$ відповідає гладкій поверхні (лінійний процес руйнування).

Коефіцієнт Пуассона може бути визначений при випробуванні зразків на об'ємне стискування [54]. У цьому випадку можна використовувати вираз [53]

$$\sigma_b/E = (1 - 2\nu)/6(1 + \nu),$$

де σ_b – межа вимушеної еластичності.

Отримана при фрактографічній оцінці поверхня руйнування зразка (рис. 5.8) відповідала часу навантаження $t = 31350$ годин і наголошувалася смужчатістю, тобто чергуванням втомних борозенок у вигляді темних і світлих зон.

Для фрактального аналізу поверхні руйнації скористуємось досвідом Б. Мандельброта, який вивчав поверхню розлому металів; на його думку, така поверхня руйнації є поверхнею з локальною фрактальною розмірністю, вона володіє самоподібністю і для неї

можна використовувати співвідношення периметра і площі у вигляді

$$L(\delta) \sim [S(\delta)]^{d_p/2} \text{ або } d_p = 2\lg L(\delta)/\lg S(\delta),$$

де $d_p = d - 1$ (тут, як і вище, d_p – фрактальна розмірність поверхні руйнування); L – довжина «берегової лінії» шорсткої або світлої зони на фрактограмі; S – площа цих зон; δ – крок вимірювання або так званий «еталон».

На рис. 5.9 показано співвідношення периметра і площі шорстких зон; довжина «берегової лінії» (периметр) і площа вимірювалися за допомогою еталону довжини $\delta = 1$ мм при десятиразовому збільшенні.

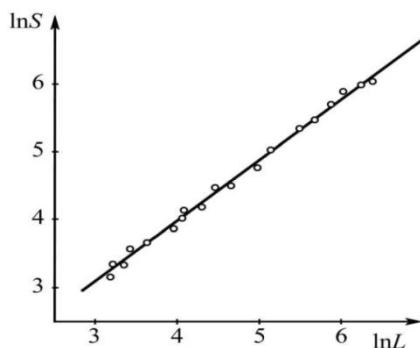


Рис. 5.9. Залежність $\ln S - \ln L$ для гуми 51-1562

Апроксимація залежності дає фрактальну розмірність $d_f = 1,94$; з цього виходить, що в діапазоні досліджуваних масштабів поверхня руйнування має розмірність $d_f = 2,94$.

Представляє певний інтерес використання отриманих результатів для визначення коефіцієнта Пуассона

$$V = (d_f/d - 1) = 2,94/3 - 1 = 0,470.$$

При незалежних експериментальних дослідженнях (об'ємне стиснення циліндричного зразка діаметром 20 мм і висотою 15 мм з гуми з напрацюванням $t = 31350$ годин) отримана величина $v = 0,467$, яка добре узгоджується з цією величиною.

Для незруйнованої гуми при $t = 0$ було набуто значення коефіцієнта Пуассона $\nu = 0,499$ і, отже, фрактальна розмірність зразка $d_f = 2,998$.

Як видно, метод фрактальної оцінки поверхні руйнування дозволяє визначити макроструктурні характеристики гуми за значеннями мікроструктурних параметрів матеріалу без будь-яких емпіричних коефіцієнтів. Результати досліджень свідчать про те, що процес руйнування гуми є нелінійним; мабуть, в локальних зонах, тобто в зонах інтенсивного руйнування матеріалу (у даній роботі їх можна ототожнювати із магістральними тріщинами) нелінійність процесу буде більшою, ніж у середньому за зразком.

3. Синергетична модель фрактальної тріщини

Математична модель. Необхідність обліку структури реальних об'єктів суперечить традиційному для механіки суцільного середовища операції визначення одиничного елементу об'єму. Як правило, при створенні математичної моделі процесу руйнування, середовище, що має тріщиноподібні дефекти, асоціюється із тривимірним евклідовим простором, що робить практично неможливим врахувати при цьому структурні мікродефекти матеріалу. Математичні дослідження структури простору, що асоціюється з руйнуванням, почали проводити ще в 50-і роки [60] минулого століття, при цьому вже тоді було показано [61], що внутрішня метрика ідеального тіла не збігається з метрикою реального матеріалу. Згідно з І.А. Міклашевичем [62], «простір, що асоціюється з руйнуванням, це простір різної геометричної структури».

Слід зазначити, що ідеальною самоподібністю володіють лише математичні фрактали, реальні ж фрактали у більшості випадків самоподібні лише в статистичному сенсі, тобто при збільшені малого фрагменту особливості будови крупного об'єкту відтворюються лише в середньому, тому математичний фрактал можна розглядати лише як апроксимацію реального процесу руйнування (тріщини, що формується).

Таким чином, фрактальні об'єкти володіють важливою властивістю для механіки тріщин, а саме властивістю самоподібності. Вже не раз відзначалося, що фрактальні об'єкти мають дробову розмірність, і зв'язок цієї розмірності із самоподібністю полягає саме в тому, що за допомогою самоподібності можна сконструювати множину дробової розмірності найпростішим чином. За визначен-

ням, перетворення подібності метричного простору – це відбиття простору на самого себе, при якому всі відстані між точками змінюються в одному і тому ж відношенні. Крім того, самоподібні об'єкти інваріантні по відношенню до афінного перетворення:

$$x_i \rightarrow \lambda_i x_i, \quad i = 1, \dots, d.$$

Причому перетворення має групову структуру, що діє на кожну з величин таким чином, що має бути функцією від однієї з величин набору L_1 .

Величини міри $\lambda_i = \lambda_1^{\xi_i}$ характеризують скейлінгові властивості самоподібного об'єкту, які ще називають показниками шорсткості.

З іншого боку, під шорсткістю поверхні руйнування розуміють максимальний розмах профілю тріщини, який на практиці може бути визначений різними експериментальними методами. Відомо, що між висотою профілю поверхні тріщини z і поточною позицією виміру R виявлена пропорційність:

$$z \sim R^{\xi}.$$

Таким чином, показник міри за фізичним сенсом співпадає з показником шорсткості для самоподібних процесів на певному масштабі.

Ще до відкриття самоподібного характеру процесу руйнування В. Вейбуллом [29] у 1939 році, для апроксимації експериментальних даних по міцності сталі на розрив була введена функція, аналіз якої визначив функціональну залежність форми поверхні руйнування від показника шорсткості.

Таким чином, найбільш близькою математичною моделлю реальної шорсткої тріщини у твердому тілі є математичний фрактальний об'єкт. Фрактальна розмірність моделі повинна фігурувати як скейлінговий показник при описі фрактальних властивостей руйнування. Відзначимо важливу обставину: фрактальні властивості руйнування проявляються по-різному. З одного боку, властивостями фракталів володіють безпосередньо вимірні величини, незалежні та залежні від спостерігача, такі як довжина тріщини, профіль поверхні. З іншого – це фрактальний розподіл характеристик, пов'язаних з руйнуванням, наприклад, тензора тріщинуватості. У цьому випадку фрактальні властивості – лише інтерпретація спостерігачем об'єктів

– відображають як властивості об'єкту, так і спостерігача. Тому, більшість експериментальних і теоретичних досліджень присвячена визначенню фрактальних характеристик саме першого роду.

Розмірність фрактала повинна відповідати мірі шорсткості (порізаності) профілю реальної тріщини і перебуває в інтервалі від 1 до 2. Переріз поверхні руйнування доцільно моделювати фрактальним об'єктом розмірності від 0 до 1. Випадок, коли фрактальна розмірність дорівнює 1, відповідає появі в тілі абсолютно гладкої тріщини, рівною нулю – ідеально суцільне, бездефектне середовище, що в обох випадках практично неможливе для реальних матеріалів.

Синергетична модель. Розглядаючи емпіричні узагальнення і приймаючи як математичну модель реальної тріщини фрактальний об'єкт, можна зробити наступний висновок. Якщо передбачити, що на мікрорівні реальна тріщина моделюється у вигляді фрактальної кривої, яка на макрорівні матиме вигляд гладкої кривої, то з'явиться можливість розглядати таку модель в рамках лінійної механіки руйнування, при цьому фрактальні особливості мікрорівня можна враховувати у вигляді скейлінгового показника при визначенні оцінок характеристик міцності.

Таким чином, фізичну модель реальної тріщини в твердому тілі можна уявити таким чином: на мікрорівні тріщина має вигляд фрактальної кривої, на макрорівні – звичайної гладкої тріщина, що має, окрім основного макропараметра топологічної довжини, додатковий – фрактальну розмірність мікроструктури.

Обираючи фрактальний об'єкт як геометричну модель реальної тріщини на мікрорівні, ми стикаємося з досить важливою проблемою. Для опису профілю тріщини, що вже утворилася, слід обирати фрактальний об'єкт, розмірність якого ($1 < a < 2$), можна описати безперервною, але при цьому такою, що не диференціюється у кожній точці функцією. Частково цю проблему вирішуватимемо, вводячи на фрактальних розрізах, які розглядатимемо як моделі реальних тріщин на мікрорівні, заходи дробового порядку, використовуючи при цьому математичне визначення міри Хаусдорфа і дробове інтегродиференціальне числення. Слід зазначити, що методика використання дробового числення до опису фрактальних особливостей була випробувана [11, 12, 30–36] при вирішенні завдань електростатики, магнітостатики, електродинаміки на фрактальних контурах і поверхнях, при цьому була відзначена висока

ефективність фрактального моделювання в питаннях узгодження теоретичних і експериментальних даних. Наявність рівномірної міри, з одного боку, дозволить застосовувати інтегрування, але математичного апарату інтеграції (і диференціювання) цілого порядку стає недостатньо, оскільки за його допомогою досить складно описати структури з розмірністю дробового порядку. Для цієї мети можна звернутись до диференціального апарату дробового обчислення [62], за допомогою якого з'являється можливість здійснити фрактальний підхід до вирішення завдань механіки руйнування. Розглянемо, необхідні для подальшого викладення, визначення дробових інтегралів і похідних, так для n – кратного інтеграла відома формула

$$\int_a^x dx \dots \int_a^x \varphi(x) dx = [1 / (n - 1)!]$$

$$\int_a^x (x - 1)^{m-1} \varphi(t) dt,$$

доказ якої легко провести методом математичної індукції. Враховуючи, що $(n - 1)! = \Gamma(n)$, бачимо, що правій частині останнього виразу можна додати сенс і при нецілих значеннях n . Тому визначати інтегрування нецілого порядку можна наступним чином.

Універсальним елементом покриття для фрактальних кривих може служити α -вимірну куля

$$h(t) = \gamma(\alpha)t^\alpha, \text{ де } \gamma(\alpha) = \Gamma^\alpha(1/2)/2^\alpha(1 + \alpha/2), \quad 2 < \alpha < 3.$$

Цей вираз при $1 < \alpha < 2$ можна розглядати як α -вимірну площу перерізу кулі, а для $0 < \alpha < 1$ – як α -вимірну довжину діаметру.

З іншого боку, α -вимірну міру можна отримати звичайним інтегруванням від 0 до t

$$h(t) = \alpha \gamma(\alpha) \int [dx / (t - x)^{1-\alpha}].$$

З урахуванням міри Хаусдорфа можна записати:

$$h(t) = \alpha \Gamma(\alpha) \gamma(\alpha) 1/\Gamma(\alpha) \int [dx / (t - x)^{1-\alpha}] = 1/\Gamma(\alpha) \int [\mu(\alpha) / (t - x)^{1-\alpha}] dx =$$

$$= I_{0+}^\alpha [\mu(\alpha)],$$

де $I_{0+}^{\alpha}[\mu(\alpha)]$ – інтеграл дрібного порядку α від функції $\mu(\alpha) = \alpha\Gamma(\alpha)\gamma(\alpha)$.

З останнього виразу виходить, що α -вимірنا міра Хаусдорфа геометричного фрактального об'єкту може будуватися з використанням операції дробової інтеграції $(\alpha - 1)$ -виміри. Скейлінговий показник α характеризує локальні властивості вимірюваної фрактальної множини, тобто відбувається «згладжування» шорсткої ділянки даного контуру (рис. 5.10).



Рис. 5.10. Згладжування ділянки фрактального контуру

Таким чином, після «згладжування» ділянка $(0, t)$ на макрорівні має вигляд гладкої кривої, що робить можливим використання фрактальної моделі реальної тріщини до опису процесу руйнування в рамках лінійної механіки.

Оскільки запропонований фрактальний підхід заснований на будівництві «згладжуючої» міри ентропії, його застосування до вирішення задач механіки руйнування твердих тіл дозволить розглядати фрактальні тріщини як структуру, вкладену в простір Евкліда і, таким чином, не доведеться визначати відстані між точками у просторі, в якому формується реальна тріщина, а також не доведеться вводити спеціальну метрику. «Згладжування» фрактальної шорсткості тріщини на мікрорівні дозволить як і раніше на макрорівні розглядати її як одновимірну гладку тріщину і, таким чином, виявляється можливість розширити сферу застосування лінійної механіки на тріщини, наближені до реальних.

5.6.2. Молекулярні композити

В кінці 70-х років виникла ідея створення молекулярних композитів, побудованих із гнучкої полімерної матриці та жорстких, тяж полімерних, волокон [63]. Очікувалося, що порівняно з

традиційними, в цих композиційних матеріалах не буде внутрішніх дефектів у підсилюючих жорстких елементах, виявляться більший підсилюючий ефект (за рахунок високого відношення довжини жорсткого сегменту до його перерізу) і висока адгезія між матрицею і волокном, інші переваги. Все це могло забезпечити істотне поліпшення механічних і теплових властивостей матеріалу при збереженні його переробки (рис. 5.11).

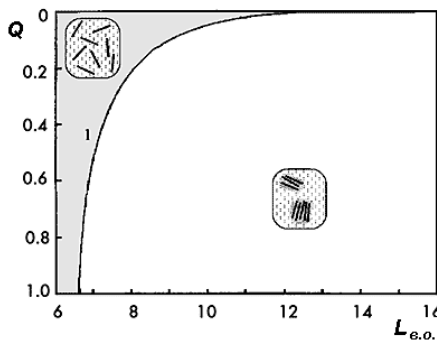


Рис. 5.11. Фазова діаграма Q (об'ємна доля ізотропної фази) від $L_{в.о.}$ (довжина жорсткого сегменту) для системи, що складається з молекул матриці з гнучкими ланцюгами і полімеру з жорсткими стержнями. Змішування цих компонентів наводить до мікрофазного розділення, причому об'ємна доля ізотропної фази (1) різко понижена в області великих довжин жорстких стержнів

На початку 80-х років молекулярні композити вже намагалися отримувати, змішуючи розчини жорсткого і гнучкого полімерів (наприклад, полібензобістіазол і полібензimidазол у метан-сірчаній кислоті або поліаміди та полієфіріміді в диметилацетаміді), які утворювали потрібну систему [64]. Виявилось, що фазова поведінка полімерного розчину жорстких стрижнеподібних молекул і гнучкої матриці залежить від ентропії зміщення. Якщо вона несприятлива, відбувається мікрофазне розділення компонентів, різко зменшується об'ємна доля ізотропної фази у міру збільшення довжини жорстких сегментів. У результаті значно знижується підсилюючий ефект, порівняно із системами, в яких жорсткі сегменти розподілені по всьому об'єму матриці випадковим чином.

Фазове розділення можна подавити декількома способами:

- включити у жорстку молекулу гнучкі бічні групи, які допомагали б за хімічною структурою функціональні групи в гнучкому клубку. Це забезпечить сприятливу ентропію зміщення і виникнення водневих зв'язків між жорсткими і гнучкими сегментами;
- підвищити ентропію зміщення за рахунок використання близьких за хімічною структурою компонентів;
- синтезувати матеріали, в яких жорсткі сегменти і гнучка матриця зв'язані хімічно.

Дійсно, будь-який з цих способів підвищує сумісність компонентів, створюючи можливість для здобуття молекулярних композитів, але, на наш погляд, останній найбільш перспективний. Саме третім способом на основі полііміду і поліаміду найлона-6 Ф.Харріс (Університет р. Акрон, США) синтезував потрійний блоксополімер [65].

У разі вивчення структури і властивостей цього сополімера можна з'ясувати, що одиничний блок побудований з ковалентних зв'язаних, як в молекулі, трьох фрагментів – центрального поліімідного з жорсткими ланцюгами і що примикають до нього по краях гнучких поліамідних ланцюгів (рис. 5.12).

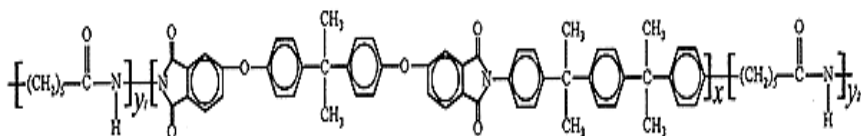


Рис. 5.12. Жорсткі та гнучкі ланцюги з поліамідів

Тобто тут наведено одиничний блок потрійного сополімера, в центрі якого перебуває поліімідний жорсткий фрагмент, а по краях до нього примикають гнучкі поліамідні ланцюги.

Контрольована у процесі синтезу маса поліімідного фрагмента в досліджуваних зразках складала $12\sim 10^3$ г/моль, а міра полімеризації – 14–15. Довжина імідної частини макромолекули в найбільш витягнутій конформації не перевищувала 35–40 нм. Маса ж поліамідних елементів була набагато більшою – близько 10^5 г/моль. Механічні та теплофізичні властивості матеріалу виявилися покращеними, порівняно із властивостями вихідних полімерів. Це забезпечу-

валося особливостями їх структури, а саме поєднанням поліамідних і жорстких поліімідних фрагментів в аморфних областях [66].

Інтерес до молекулярних композитів надзвичайно великий, і роботи ведуться по різних напрямках: підбору сумішей, пошуку сополімерів, створенню матеріалів на основі аморфних і рідкокристалічних полімерів.

Відзначимо ще один важливий напрям (що розвивається в різних лабораторіях, у тому числі і в Україні) – синтез «розумних» полімерних наноматеріалів [67]. У його основі лежить молекулярне розпізнавання і впорядкування складових елементів з подальшою самозбіркою функціональних надмолекулярних структур за рахунок слабких нековалентних взаємодій – Ван-дер-Ваальсових і електростатичних сил, водневих зв'язків тощо.

У живий природі прикладів подібної самоорганізації не перерахувати: це і віруси, і рибосоми, і білкові волокна, і мембрани, і ферментні комплекси. Всі вони не синтезуються цілком, а збираються з макромолекулярних субодиниць. Так, однакові білкові молекули, взаємодіючи між собою за рахунок слабких сил, утворюють геометрично регулярні структури (спіралі, кільця, гексагональні форми), які упаковуються в плоскі шари або трубки. Схожим чином можна реконструювати *in vitro* вірус тютюнової мозаїки, просто змішавши у розчині вірусні білок і РНК: спочатку виникають білкові структури у вигляді подвійних кілець, а потім вони «нанизуються» на молекулу РНК. Так поступово будується вірусна частка – довгий стержень, в якому спірально закручена РНК розміщена в циліндрі з однакових білкових молекул.

Можна було чекати, що самоорганізація властива не лише біополімерам, але і синтетичним макромолекулам. Цю ідею удалося підтвердити В. Перचेку, який змодельював процеси самозбірки, характерні для вірусу тютюнової мозаїки. Проте він використовував в експериментах не вірусний білок, а з'єднання на основі похідних галікової кислоти, що мають жорсткі сектороподібні фрагменти у бічних ланцюгах. З початку 90-х років почали дослідження сполуки цього класу і переконалися, що деякі з них здатні до самозбірки в надмолекулярні циліндри, які, у свою чергу, організовуються або у двовимірну впорядковану, або неврегульовану рідкокристалічну колончасту фазу. Вивчивши температурну поведінку цих надмолекулярних структур, визначено основні етапи і умови їх формування.

Дослідження хімічних систем, що самоутворюються, продовжуються і приносять цікаві результати.

Відзначимо що «розумні» матеріали чутливі до різних зовнішніх дій – хімічного складу довкілля, змін температури і тиску, електричного або магнітного поля і так далі. А, отже, вони можуть знайти широке практичне вживання.

Безумовно сподіваємося, що нанокompозитам належить велике майбутнє. Але сучасна надмолекулярна хімія вже створює ще досконаліші матеріали – молекулярні композити.

5.7. Металіди

Металіди – металеві з'єднання, інтерметалеві фази, проміжні фази, хімічні сполуки металів між собою. До металідів приєднується з'єднання перехідних металів з неметалами (H, B, C, N і ін.). У таких з'єднаннях металевий зв'язок. Металіди отримують прямою взаємодією їх компонентів при нагріванні, шляхом реакцій змінного розкладання та ін. Утворення металідів спостерігається при виділенні надлишкового компонента з твердих розчинів або як результат впорядкування в розташуванні атомів компонентів твердих розчинів.

Склад металідів зазвичай не відповідає формальній валентності їх компонентів і може змінюватися у значних межах. Це пояснюється тим, що в металідах іонні зв'язки зустрічаються рідко, а переважає металевий зв'язок. У 1912–14 р. Н.С. Курнаков, послідовно застосовуючи фізико-хімічний аналіз до вивчення металевих систем, показав існування двох типів металідів і дав їм назви на діаграмах «склад – властивість». Вони характеризуються сингулярною точкою, що відповідає постійному, зазвичай, простому відношенню між числами атомів, створюючих з'єднання. Відсутність такої точки і змінний склад твердої фази є ознаками дальтоніди серед металідів, порівняно небагатовисловна. Прикладами їх можуть служити з'єднання магнію з елементами головної підгрупи IV і V груп системи Менделєєва. Ці металіди побудовані по типах HSi (Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_2Pb) та (Mg_3P_2 , Mg_3As_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2). Для них характерні переважання іонних зв'язків і практична відсутність твердих розчинів з компонентам металідів, велика

крихкість, низька електропровідність, тобто за властивостями вони близькі до іонних з'єднань (солям).

Багато з'єднань, що утворюються перехідними металами і металами підгрупи міді з елементами головної підгрупи III, IV, V, VI груп системи Менделєєва, кристалізуються за структурним типом грати з координаційним числом 6 і володіють досить широкими областями однорідності на діаграмах стану, тобто утворюють тверді розчини зі своїми компонентам. Серед них зустрічаються і дальтоніди.

У 1914 році Н.С. Курнаков із співробітниками знайшов, що на діаграмах «склад властивість» твердих розчинів системи після відпау і повільного охолодження з'являються сингулярні точки, що відповідають утворенню певних з'єднань CuAu , і згодом поява металідів при охолодженні твердих розчинів була виявлена у ряді інших металевих систем; зокрема, знайдені з'єднання MnAu_2 . Металіди утворюються при перетворенні розчинів з'єднаннями. Аналіз дав ще одне підтвердження правильності визнання цих металідів хімічними сполуками: на діаграмах «склад – міра впорядкованості» спостерігаються сингулярні максимуми, що відповідають стосункам компонентів.

Найбільший клас металідів складають з'єднання, в яких переважає металевий зв'язок. Сюди відносяться, перед усім, металіди створені Cu , Ca , а також перехідними металами з Be . Як показав аналіз, склад цих з'єднань визначається електронною концентрацією і дорівнює відношенню загального числа електронів (такими вважаються електрони, що знаходяться на зовнішніх оболонках) до загального числа атомів у структурному вічку (наприклад, маємо $5 + 2821$ зовнішніх електронів і $5 + 8 = 13$ атомів; $h = 21/13$). При $h = 2/3$ утворюються фази з об'ємноцентрованою кубічною структурою, при $h = 21/13$ – що мають кристалічну структуру гранецентрованого куба, при $h = 7/4$ – фази або електронні з'єднання, поширені у сплавах типа бронзи і латуні, наприклад: Cu_{31}Sn , CuZn_3 . Німецький вчений показав (1934), що при співвідношенні атомних радіусів в межах 1,1–1,3 і при складі, що описується формулою AB_2 , виникають вельми компактні структури з числами 12 і 16 і з впорядкованим розташуванням атомів. До фаз (структурні типи MgU_2 та MgI_2) відноситься близько 50 % всіх відомих подвійних систем. Багато металідів впроваджено у

чистому стані, та у вигляді сплавів, як магнітні матеріали (зокрема, SCo для виготовлення постійних магнітів), Напівпровідники, матеріали металідів є важливою складовою жароміцних сплавів, конструкційних матеріалів, антифрикційних матеріалів, друкарських сплавів тощо.

5.8. Інтерметаліди

Інтерметаліди – (від лат. *inter* – між і метал) (інтерметалеві з'єднання), хімічні сполуки двох або декількох металів між собою. Відносяться до металевих сполук, або металідів. Інтерметаліди утворюються в результаті взаємодії компонентів при сплаві, конденсації з пари, а також при реакціях у твердому стані внаслідок взаємної дифузії (при хіміко-термічній обробці), при розпаді перенасиченого твердого розчину одного металу в іншому, в результаті інтенсивної пластичної деформації при механічному сплаві (механоактивації). Для інтерметалідів характерні переважно металевий тип хімічного зв'язку і специфічні металеві властивості. Проте серед інтерметалідів є також солеподібні сполуки з іонним зв'язком (так звані валентні сполуки, що утворюються з елементів різної хімічної природи, і стехіометричні сполуки, наприклад, NaAu , сполуки з проміжним характером зв'язку – іонно-металевим і ковалентно-металевим, а також з ковалентним. Так, у ряді сполук Mg з елементами підгрупи IVa разом із зменшенням відмінності в електрохімічних характеристиках компонентів спостерігається і зміна властивостей інтерметалідів – від характерних для іонних з'єднань (Mg_2Si , Mg_2Ge) до властивостей, типових для металів (Mg_2Pb). У з'єднаннях структурного типу NiAs (рис. 5.13) або родинних типів Ni_2In , NiTe_2 або CdI_2 , що є з'єднаннями перехідних металів підгруп VIIб, VIIIб і металів підгрупи Cu з елементами підгруп IIIa–VIa (так звані нікель-арсенідні фази, або фази Макарова), складна природа хімічного зв'язку, який змінюється із зміною положення компонентів в періодичній системі; одночасно змінюється і склад інтерметалідів.

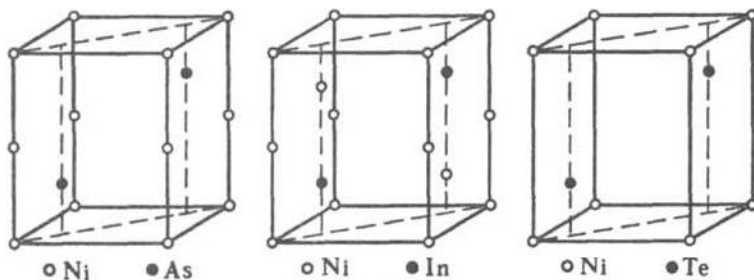


Рис. 5.13. Структура NiAs (а) і споріднених сполук Ni₂In (б), NiTe₂ (в)

Для з'єднань складу АВ характерний ковалентно-металевий зв'язок; при зміні складу інтерметалідів від АВ₂ (наприклад, NiTe₂) до А₂В (наприклад, Ni₂In) спостерігається зміна природи зв'язку – від переважаючої іонно-ковалентної до металевої.

Серед подвійних інтерметалідів найбільш поширені з'єднання Курнакова, фази Лавеса, фази Юм-Розері (електронні з'єднання) α-фази, β-подібні фази. Відомі і деякі інші інтерметаліди. Особливо численними є сполуки Курнакова (надструктури, впорядковані тверді розчини), що характеризуються впорядкованим розташуванням атомів компонентів (атоми кожного з металів займають у кристалічній решітці інтерметалідів чітко певне положення, створюючи ніби декілька вставлених одна в іншу під-решіток). Надструктури, у порівнянні з неврегульованими твердими розчинами того ж складу, часто мають великі (у 2–3 рази) розміри елементарних комірок, а також додаткові дифракційні лінії на рентгенограмах. З'єднання Курнакова мають склад АВ, А₂В, А₃В тощо, проте через металевий характер зв'язку ці фази можуть володіти широкими областями гомогенності. У деяких сплавах впорядковане розташування атомів компонентів виникає вже при кристалізації, але у більшості випадків впорядкування відбувається в твердому стані нижче певної температури, званої точкою Курнакова. Фази Лавеса – з'єднання складу АВ₂ (рідше за АВ) – утворюються, зазвичай, при певному співвідношенні атомних радіусів компонентів r_A/r_B і мають вузькі області гомогенності. При взаємодії металів підгрупи Іб, а також деяких перехідних з металами підгруп ІІа, ІІа, ІІб-ІІв, за умови достатньо ма-

лої відмінності у величинах атомних радіусів компонентів утворюються фази Юм-Розері, часто звані також електронними сполуками. α -фази утворюють перехідні метали, головним чином, підгруп Vб, VIб з металами підгруп VIIб, VIIIб також, за умови достатньої малої відмінності у величинах їх атомних радіусів (ці інтерметаліди інколи називають електронними сполуками перехідних металів). α -подібні фази, наприклад α -, β -, P -фази, схожі кристалічною структурою з α -фазами, але все ж таки мають невеликі відмінності. Склад більшості інтерметалідів не відповідає простим атомним співвідношенням компонентів, оскільки, зазвичай, ці співвідношення визначаються структурним типом і наявністю впорядкованого розташування атомів компонентів. Впорядковані структури характерні для багатьох α -фаз Юм-Розері, фаз Лавеса і споріднених їм з'єднань (наприклад, SmCo_5), для фаз структурного типу Cr_3Si α -фаз (наприклад, Fe_7Mo_6), деяких β -фаз. Багато інтерметалідів, наприклад α -фази Юм-Розері, фаза $\gamma\text{-FeCr}$, є неврегульованими.

Кристалічна структура інтерметалідів. Класифікація інтерметалідів за кристалічними структурними типами погано корелює із типами хімічного зв'язку, оскільки одні і ті ж структури можуть бути в сполуках з різною природою хімічного зв'язку. Можна лише виділити структури з низькими координаційними числами (к.ч.), характерні для інтерметалідів з ковалентним зв'язком. При цьому атоми елементу з підгруп б періодичної системи в структурі типу CaF_2 розташовані усередині тетраедра (к.ч. = 4, наприклад, PtAl_2 , AuIn_2), а в структурі типу NiAs – в центрі тригональної призми (к.ч. = 6). Структури іонних і металевих кристалів можна розглядати як щільні упаковки сферичних часток (див. Щільна упаковка). Завдяки щільній упаковці одні і ті ж структурні типи характерні для кристалів з іонним і металевим типом зв'язку. Головний параметр, що визначає виникнення того або іншого структурного типу для іонних і металевих кристалів, – відношення відповідних іонних і металевих радіусів компонентів. Обмеження числа структурних типів, що реалізуються, для інтерметалідів пов'язане з тим, що діапазон змін металевих атомних радіусів істотно вужчий, ніж діапазон змін радіусів катіонів і аніонів в іонних з'єднаннях. В той же час серед інтерметалідів, як і серед металів, є специфічні кристалічні структури. За-

пропонований Л. Полінгом метод опису структури іонних кристалів за допомогою координаційних поліедрів використовують і для опису структур інтерметалідів. Наприклад, легко встановлюється спорідненість інтерметалідів трьох структурних типів фаз Лавеса (усічені тетраедри) MgCu_2 , MgZn_2 і MgNi_2 (рис. 5.14).

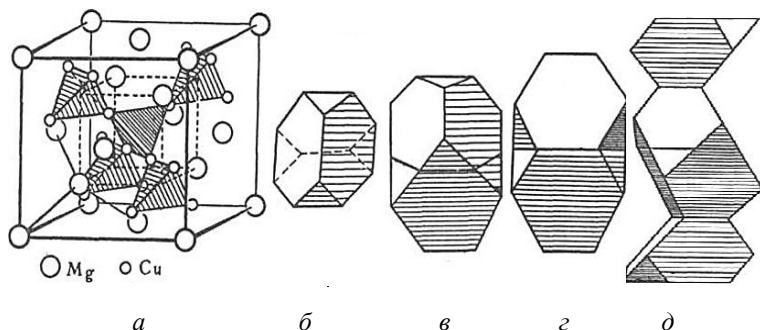


Рис. 5.14. Структура фаз Лавеса: $\alpha\text{-MgCu}_2$.

Атоми Mg утворюють підрешітку із структурою типу алмазу. Атоми Cu розташовані в порожнечках (порах) цієї підрешітки, утворюючи тетраедри (вказано крупним штрихуванням); центри цих тетраедрів збігаються з центрами пір тетраедрів підрешітки атомів Mg. З'єднання вершин сусідніх тетраедрів також утворюють тетраедр (показаний дрібним штрихуванням); це дозволяє представити те, що має у своєму розпорядженні атоми безперервного в'язку тетраедрів по всьому кристалу, що справедливо для всіх типів фаз Лавеса; *б* – поліедр Лавеса – усічений тетраедр; *в*, *г*, *д* – зображення структурних типів фаз Лавеса в поліедрах відповідають MgCu_2 , MgZn_2 , MgNi_2 .

В основі найбільш загальної систематики структурних типів інтерметалідів (П.І. Кріп'якевіч, 1963) лежать координаційні характеристики атома меншого розміру. Всього виділено 14 класів (або сімейств) структурних типів, головні з них вказані в табл. 5.4.

**Систематика структурних типів інтерметалідів
(по П.І. Крип'якевичу)**

К.ч.	Сімейства структурних типів	Структурні типи	r_A/r_B
	Координаційний багатогранник		
12	Гексагональний аналог кубооктаедра*	Mg, Mg ₃ Cd, MgCu ₂ Sn	1–1,23
12	Кубооктаедр**	Cu, γ-Mn, Cu ₃ Au, CuAu, SrPb ₃ , PtCu ₃ , Hg, Pt ₇ Cu, TiAl ₃ , ZrAl ₃ , AlCu ₃ , PtCu	1–1,21
12	Обидва типа кубооктаедрів	La, Ni ₃ Ti та ін. багаточарові пакунки	–
12	Ікосаедр	α-Mn, β-Mn, Cr ₃ S (Nb ₃ Sn), β-U (σ-FeCr), σ-Y ₂ Ni, χ-Ti ₅ Re ₂₄ , MgZn ₂ , MgNi ₂ , MgCu ₂ , CaCu ₅ (SmCo ₅), Th ₂ Ni ₁₇ , ThMn ₁₂	1,05–1,5
10	Пентагональна призма	MnAl ₆ , Mn ₂ Hg ₅	
8 + 6	Куб	α-Fe, Pa, CsCl, MnAu, NaTl, Fe ₃ Al, Cr ₂ Al, AuCd, Tl ₇ Sb ₂ , Li ₂₂ Pl ₆ , Cu ₅ Zn ₈ , Cu ₉ Al ₄ (γ-латунь)	1–1,37
8 + 2	Антипризма (томсонівський куб)	CuAl ₂	до 1,56***
6	Тригональна призма	CrB(CrAg, ThAl), AlB ₂ , α-ThSi ₂ (NiAs, Ni ₂ In)	до 1,19***

*Структура гексагональна щільнопакована.

**Структура кубічна гранецентрована.

***Нижні границі невідомі.

До найбільш поширених відносяться інтерметаліди, що мають структури, близькі до структур чистих металів, – щільні кубічні гранецентровані та гексагональні (к.ч. = 12), а також кубічні об'ємно центровані (к.ч. = 8 + 6, де 8 і 6 – число атомів відповідає першій і другій координаційних сферах). Координаційні багатогранники для щільних упаковок куль однакового розміру – кубооктаедр і його гексагональний аналог (рис. 5.15, а, б) – характерні для інтерметалідів, компоненти яких мають близькі атомні радіуси.

Окрім сполук із структурами типів Cu і Mg, до даного класу належать сімейства надструктур (наприклад, AuCu, AuCu₃, Pt₇Cu), а також структурні типи Ni₃Sn, TiCu₃ та інші. К.ч. = 8 + 6 відповідає координаційний багатогранник у вигляді куба (8 сусідів у центрального атома), атоми другої координаційної сфери розташовуються у вершинах октаедра. До цього класу відносяться структурні типи α -Fe, надструктури на основі ґрат типа α -Fe (наприклад, β -латунь або CuZn, Fe₃Al).

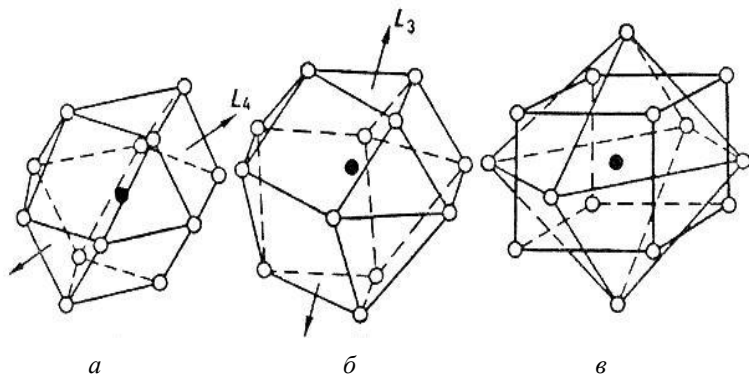


Рис. 5.15. Найбільш поширені координаційні багатогранники для інтерметалідів: а – кубооктаедр, к.ч. = 12 (гранецентрована кубічна структура); б – гексагональний аналог кубооктаедра, к.ч. = 12 (гексагон. щільноупакована структура); в – куб, к.ч. = 8, і октаедр, к.ч. = 6 (об'ємноцентрована кубічна структура). Атом в центрі координаційного багатогранника показаний чорним кружком, атоми у вершинах – світлими, належать до першої координаційної сфери (а, б) або першої та другої (в)

Інший підхід до систематики кристалічних структур металів та їх сплавів заснований на виявленні найбільш характерних щільних і плоских (або майже плоских) сіток і послідовностей їх укладання (В. Пірсон, 1972).

Приблизно половина всіх відомих структурних типів металевих і напівпровідникових сполук описуються укладанням правильних атомних трикутних (36), гексагональних (63) сіток, сіток кагоме (3636) і сіток (32434), що містять квадрати (рис. 5.16); у позначеннях сіток великі цифри вказують форму комірки, наприклад, 3 –

трикутна, 4 – квадрат і так далі, цифри у верхніх індексах – число таких комірок, що оточують вузол сітки.

Відомі ґрати металів – гексагональна щільноупакована і кубічна ґранецентрована – є дво- (АВА...) і тришарові (АВСА...) упаковки трикутних сіток 36; у структурах сполучені сітки містять атоми різного сорту з впорядкованим або неврегульованим розташуванням, можуть бути спотвореними і мати п'ятикутні вічка. Як приклад на рис. 5.17 представлена структура σ -фази, показана сітками.

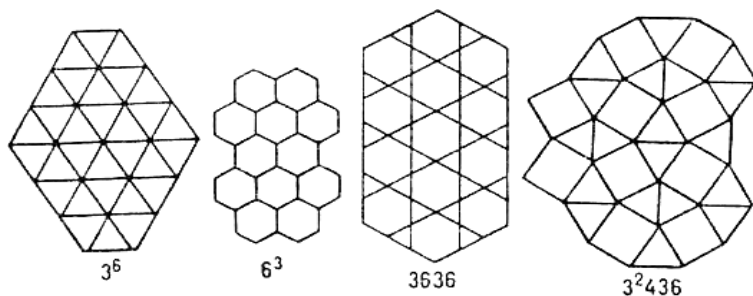


Рис. 5.16. Структури інтерметалідів, зображені атомними сітками

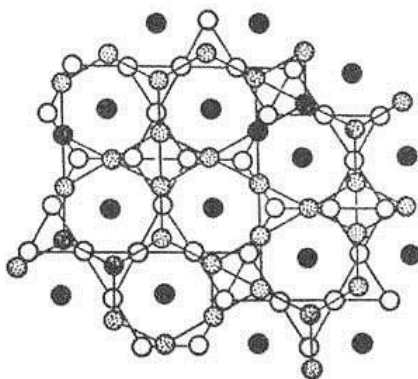


Рис. 5.17. Структура σ -фази представлена двома сітками кагоме, поверненими одна по відношенню до іншої на 90° ; атоми, що знаходяться між цими сітками, позначені чорними кулями

Незважаючи на зручність опису багатьох структур за допомогою плоских атомних сіток, слід враховувати тривимірний характер координації атомів у структурах кристалів інтерметалідів. Одним з головних принципів структуроутворення для цих кристалів слід вважати запропонований Ф. Лавесом в 1967 році принцип якнайповнішого заповнення простору, який забезпечується або щільною упаковкою сфер при однаковому радіусі компонентів (к.ч. = 12; пори, або порожнечі, між атомами мають конфігурацію тетраедрів і октаедрів), або ідеальною упаковкою декількох спотворених тетраедрів (характеризується лише одним типом пір – тетраедром). Проте Дж. Каспер і Ф. Франк в 1958 р. знайшли 4 типи складених з тетраедрів опуклих багатогранників з трикутними гранями, що мають 12, 14, 15 і 16 вершин (рис. 5.18).

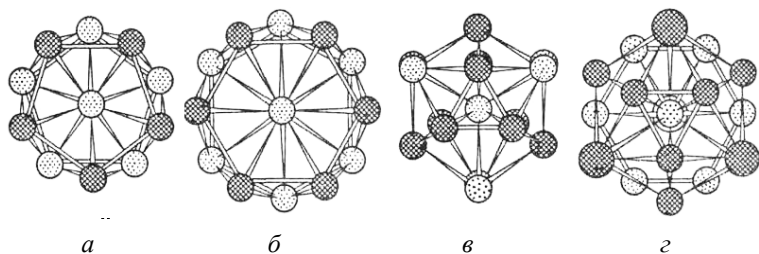


Рис. 5.18. Координаційні багатогранники Каспера-Франка; показані проекції атомів на площину креслення; атоми, що знаходяться на різних рівнях по відношенню до центрального, змальовані різними способами, де (а) к.ч. = 12; (б) к.ч. = 14; (в) к.ч. = 15; (г) к.ч. = 16

Ці багатогранники (як взаємнопроникаючі) описують складні атомні структури деяких металевих елементів (наприклад α -Mn) і ряду інтерметалідів (наприклад, β -фаз). Для більшості інтерметалідів, що описуються багатогранниками Каспера-Франка, характерна невелика відмінність атомних радіусів. У інших випадках, наприклад, для фаз Лавеса, умови щільної упаковки вимагають обов'язкової та істотної відмінності величин атомних радіусів компонентів інтерметалідів. Склад і структура інтерметалідів залежать від електровід'ємності компонентів, числа валентних електронів, величин атомних (металевих або ковалентних) або іонних

радіусів (залежно від переважаючого типу хімічного зв'язку), тобто в цілому від положення компонентів у періодичній системі. Головний чинник, що визначає склад і будову фаз Юм-Розері, – електронна концентрація $n_{\text{ел}}$, що дорівнює відношенню числа валентних електронів до атомів в ґратах інтерметалідів (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

**Склад і структура деяких електронних сполук
(фаз Юм-Розері)**

Кристалічна структура	Сполука	Область гомогенності, ат. % метала II–V груп	Електронна концентрація $n_{\text{ел}}$ на межі області гомогенності
-----------------------	---------	--	--

1. $n_{\text{ел}} \approx 3/2$

Об'ємноцентрована кубічного типу β -латуні або CsCl , $z^*=2$	AgZn	39,1–57,5	1,39–1,57
	AlCo	29,6–52,7	0,74–1,658**
	AlCu_3	18,9–31,8	1,38–1,64
	Cu_3Sn	11,5–22,0	1,40–1,66
Кубічна складна типу β -Mn, $z = 20$	Ag_3Al CoZn_3	20,3–30,8 75,0	1,41–1,62 1,50**
Гексагональна щільноупакована типу Mg, $z = 2$	AgCd	50,0–53,0	1,50–1,53

2. $n_{\text{ел}} \approx 21/13$

Кубічна складна типу γ -латуні, $z = 52$	Ag_5Cd_8	57,5–62,9	1,53–1,68
	Au_9Al_4	33,6–35,0	1,67–1,70
	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	18,0	1,54
	Cu_5Zn_8	57,1–69,9	1,57–1,73
	$\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$	78,0–84,9	1,66–1,70**

3. $n_{\text{ел}} \approx 7/4$

Гексагонального типу ϵ -латуні, $z = 2$	AgCd_3	64,6–81,4	1,65–1,81
	Cu_3Sn	24,5–25,1	1,73–1,75
	FeZn_7	87,0–91,0	1,74–1,87**
	Ni_3Sn	25,0	1,75**

• z – число атомів у коміріці.

• ** Перехідним металам приписана ступінь окислення 0 або +1.

Структури цих інтерметалідів повторюють характерні структури металів. Для подвійних інтерметалідів встановлені наступні

типи електронних з'єднань: в області значень $n_{\text{ел}}$, біля 3/2 утворюються β -фази Юм-Розері структурних типів β -латуні, CsCl β -Mn, Mg; біля $n_{\text{ел}} = 21/13$ – γ -фази із структурою типа – γ -латуні; біля $n_{\text{ел}} = 7/4$ – ε -фази структурного типу ε -латуні. Значення $n_{\text{ел}}$ відповідають кордонам області гомогенності (для компонента у вищій мірі окислення) даної фази. Інший випадок прояву обмежуючої дії чинника електронної концентрації відомої для трикомпонентних систем, наприклад, для $\text{MgCu}_2\text{--MgAl}_2$, коли заміщення міді алюмінієм наводить до послідовної зміни структурних типів від MgCu_2 ($n_{\text{ел}} = 1,33\text{--}1,73$) до MgNi_2 ($n_{\text{ел}} = 1,81\text{--}1,95$) і до MgZn_2 ($n_{\text{ел}} = 1,98\text{--}2,05$).

Обмежуюча дія чинника електронної концентрації позначається при утворенні σ -фаз, підгруп Vб–VIIб, що виникають у сплавах металів, з металами підгрупи VIIIб. σ -фази мають частково або повністю впорядковане розташування атомів в ґратах типу β -U і відрізняються однаковою електронною концентрацією ($n_{s+d} = 6,7\text{--}7,2$, де n_{s+d} – відношення суми s - і d -електронів до атомів у ґратах). Склад σ -фази у системі V–Fe близький до AB_3 (17–28 % V), в системі V–Ni – до A_2B (55–65 ат. % V). У дво- і особливо в трикомпонентних системах чинник електронної концентрації виявляється у певній послідовності зміни σ - і σ -подібних фаз ($\sigma : P : \mu : R : \chi$) із зміною складу.

У всіх розглянутих випадках зіставляються структури з однаковими або близькою координацією і компактністю кристалічної решітки (типові металеві структури в разі фаз Юм-Розері, однакова координація у випадку σ -подібних фаз). При порівнянні ряду структур з істотно різними координаціями і компактністю має бути інший підхід до кількісної оцінки чинника електронної концентрації. У разі інтерметалідів, утворюваних елементами 6-ї підгрупи, удалося встановити (В.Ф. Дегтярева, Ю.А. Скаков, 1976) зв'язок послідовності зміни структур (у одній або в різних системах) із зміною складу при визначенні електронної концентрації як відношення числа валентних електронів до одиниці об'єму (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Кристалічні структури сполук елементів підгруп 5 і 6 періодів

Кристалічні структури	Структурний тип	К.ч.	Електронна концентрація $n_{\text{ел}} \cdot 10^3$
Гранецентрована кубічна або гексагональна щільно пакована	Cu	12	0,102–0,114
Гранецентрована тетрагональна	In	12–8	0,114–0,127
Гексагональна	Ni ₂ In	6	0,128–0,138
Об'ємноцентрована кубічна	W	8	0,131
Примітивна гексагональна	HgSn ₆	2 + 6	0,140–0,149
Об'ємноцентрована тетрагональна	β -Sn	4 + 2	0,147–0,151
Примітивна кубічна, або кубічна типу NaCl	α -Po, NaCl	6	0,153–0,160
Ромбодрічна	As	3 + 3	

* $n_{\text{ел}}$ – середнє число валентних електронів на атом, в об'ємі елементної комірки, що припадає на атом (в нм).

Необхідність такого способу вираження електронної концентрації обумовлена тим, що, на відміну від ряду фаз Юм-Розері, у ряді сполук металів 6-ої підгрупи сильно змінюються компактність решітки тощо. У разі інших інтерметалідів, електронний чинник може не надавати обмежуючої дії на концентраційну область існування інтерметалідів, оскільки обмежувачем стає інший чинник – геометричний (або розмірний) r_A/r_B , що вимагає певного співвідношення числа атомів компонентів через особливу роль атомного впорядкування, наприклад, Ni₄Mo, або через те, що позиції, займані атомами в кристалічній решітці, не рівноцінні, наприклад, фази Лавеса AB₂.

Ці фази (структурні типи MgCu₂ – кубічні, MgNi₂ і MgZn₂ – гексагональні) виникають при взаємодії металів практично всіх груп періодичної системи за умови, що співвідношення атомних радіусів компонентів $r_A/r_B \sim 1,22$ (практично для табличних значень радіусів $r_A/r_B \sim 1,10$ – $1,40$). Обмежуюча дія чинника електронної концентрації виявляється у тому, що деякі елементи взагалі не

утворюють фаз Лавеса, наприклад, перехідні елементи в системах складу AB_2 при $n_{s+d} \sim 7,7$. При аналізі можливості утворення того чи іншого інтерметаліда виходять не з конкретних значень геометричних чинників і ефективних атомних радіусів, а з табличних для к.ч. = 12; в разі перехідних металів, слід мати на увазі, що їх атомні радіуси порівняно мало змінюються в межах одного періоду, оскільки при переході від елементу до елементу добудовуються внутрішні електронні оболонки. Завдяки ефекту лантанового стискування малі відмінності атомних радіусів елементів 5-го і 6-го періодів, 24 елементи мають атомні радіуси в межах 0,125–0,160 нм, і відмінності між ними складають 10 % і менше. Вплив геометричного чинника на склад і структуру інтерметалідів спостерігається при переході від фаз Лавеса AB_2 до з'єднань AB_5 (або AB_n).

Якщо в сполуках AB_2 один з атомів А (має більший радіус) з кожних двох формульних одиниць у вічку кристалічної решітки заміщається атомом В, виникають інтерметаліди складу AB_5 , наприклад, $AuBe_5$ (структурний тип $MgCu_2$) або $CaCu_5$ (структурний тип $MgZn_2$). Подальше заміщення в структурі типу $CaCu_5$ 1/3 або 1/2 атоми А парами менших атомів наводить до структурних типів Th_2Ni_{17} і $ThMn_{12}$; при цьому чим більше відношення r_A/r_B , тим більше n у формулі AB_n . Ряд таких інтерметалідів утворюється в системі Co–Sm і в ін. подібних системах. При взаємодії Ti, Sc, Hf, Zr з перехідними елементами VIII гр. – Ni, Co, Pd, Rh, Pt – виникають фази A_2B , близькі за структурою до так званого карбіду швидкорізальної сталі Fe_3W_3C (кубіч. структура, 96 атомів у вічку); геом. чинник $r_A/r_B \sim 1,20$ (к.ч. = 12), проте на утворення цих фаз надає обмежуючу дію і чинник електронної концентрації, чим пояснюється відсутність подвійних фаз за участю Fe. З цим же чинником, ймовірно, треба пов'язувати появу таких фаз у ряді систем за наявності кисню, азоту або вуглецю, які виступають як стабілізатори (подібно до фаз впровадження). У потрійних системах утворюються інтерметаліди, що мають як відмінності, так і схожість у структурних типах із подвійними інтерметалідами.

Наприклад, Cu_2AlMn за структурним типом (кубічна сингонія, 16 атомів у вічку) близький до Fe_3Al ; елементарне вічко кристалічної решітки α -подібної P -фази у трикомпонентному сплаві $Cr_{18}Mo_{42}Ni_{40}$ (ромбічна сингонія, 56 атомів у вічку) може бути описана як здвоєна по осі з вічко ґрат α -фази. В той же час додавання

третього (або четвертого) компоненту в систему часто наводить до появи нових, не існуючих у даній подвійній системі інтерметалідів через дію чинника електронної концентрації (наприклад, утворення α -фази в системі Cr–Ni при додаванні 8–15% Si). Знайдений особливий тип інтерметалідів, в яких відсутня симетрія трансляції кристала, оскільки існує вісь симетрії 5-го порядку. Ці з'єднання називаються квазікристалічними, або ікосаедричними. Вперше таке з'єднання було отримане як метастабільна фаза в системі Al–Mn при вмісті близько 16 ат.% Mn в умовах гарту з рідкого стану. Для ряду сплавів в області концентрацій, де утворюються інтерметаліди, в умовах великої швидкості охолодження розплаву отримують метастабільні аморфні фази, або металеві стекла (наприклад, в системах Cu–Zr, Ni–Ti). Аморфні інтерметаліди можливо отримати також при конденсації з пари, сильною деформацією суміші порошоків, при іонній імплантації або шляхом радіаційної дії на інтерметаліди.

5.8.1. Властивості інтерметалідів

Фізичні і хімічні властивості інтерметалідів у набагато більшій мірі, ніж кристалічна структура, залежать від природи хімічного зв'язку. Іонні інтерметаліди володіють властивостями, характерними для солей з високою температурою плавлення, зниженою (у порівнянні з металевою) електричною провідністю, наявністю на діаграмах стану вузьких областей гомогенності та багато з них розкладається водою. Для інтерметалідів з переважаючим металевим зв'язком характерні властивості металів, перш за все більш менш — здібність до пластичної деформації. Все ж багато інтерметалідів відрізняються низькою пластичністю і надають підвищену крихкість сплавам, в яких вони є однією із структурних складових (наприклад, фаза γ -FeCr у хромистих сталях) або основою (наприклад, SmCo_5 у сплаві для постійних магнітів). Завдяки особливостям кристалічної та електронної структур інтерметалідів в них відбувається ніби оптимізація важливих у практичному відношенні фізичних властивостей (висока температура плавлення і низька дифузійна рухливість компонентів в жароміцних сплавах, магнітокристалічна анізотропія і висока коерцитивна сила в сплавах для постійних магнітів, нульова магнітострикція і висока магнітна проникність у маг-

нітно-м'яких сплавах, надпровідність, наприклад, у сплавах Nb_3Sn , Nb_3Al та ін.).

Властивості напівпровідників також мають, як правило, сполуки металів з неметалами. Через використання інтерметалідів для здобуття високоміцних сплавів, в т.ч. корозійно- і жаростійких, жароміцних, важливі хімічні властивості інтерметалідів, особливе їх відношення до окислення. При окисленні тугоплавких інтерметалідів при низьких температурах у зв'язку із малою рухливістю атомів в ґратах можуть утворюватися як прості оксиди, так і складні (наприклад, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при окисленні NbAl_3), вони можуть бути кристалічними, аморфними або метастабільної кристалічної структури. Утворення поверхневих оксидних плівок підвищує опірність інтерметалідів до окислення. Найбільш стійкі до окислення при підвищених температурах (вище 1000°C) алюмініди і бериліди. Ряд інтерметалідів, зокрема інтерметалідів лужних і лужноземельних металів і деякі з'єднання Al , розкладаються у присутності вологи. Швидкість розкладання легкоплавких інтерметалідів зростає в ході реакції (20–40 год.); MgCu_2 , MgZn_2 , Al_3Mg_2 , CuAl_2 вологою не розкладаються. Характер взаємодії інтерметалідів з H_2 залежить від реакційної здатності компонентів по відношенню до водню. Якщо всі компоненти інтерметалідів є активними гідридозасновниками, відбувається дисоціація інтерметалідів з утворенням індивідуальних гідридів, насичення воднем може призвести до аморфізації інтерметалідів. У інших випадках виникають складні гідриди як фази на основі інтерметалідів. Це визначається не лише особливостями кристалічної структури (наприклад, наявністю місць впровадження), а й особливостями електронної структури компонентів і самого інтерметаліду (наявністю електронних вакансій). Такими особливостями володіють фази Лавеса, а також споріднені з ним фази за участю перехідних металів.

Застосування інтерметалідів. Деякі інтерметаліди використовують як магнітні матеріали (SmCo_5 , Fe_3Ni , Cu_2MnAl і ін.), надпровідники (Nb_3Sn і ін.), акумулятори H_2 (з'єднання LaNi_5 , CeMg_{12}). Інтерметаліди входять до складу високоміцних конструкцій матеріалів (наприклад, забезпечують високу міцність у дисперсійно-твердіючих сплавах на основі Al , Cu , Fe і ін.), жароміцних сплавів наприклад $\gamma''\text{-Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ у сплавах на основі Ni створюють високо-

дисперсну мікроструктуру, що зберігає високу міцність в умовах тривалої роботи при підвищених температурах. На основі інтерметалідів створені захисні покриття з тугоплавких металів (Ni_3Al , Ni_3Nb , Ti_3Al і ін.). Фазове перетворення TiNi (кубічна \rightleftharpoons ромбічна фаза) обумовлює специфічну властивість цього матеріалу – «пам'ять форми»; TiNi використовують для виготовлення термочутливих елементів і перетворювачів теплової енергії в механічну.

Контрольні запитання до розділів 5.4.–5.7.

1. Чому сфери застосування композиційних матеріалів не обмежені?
2. Чому композиційні матеріали застосовуються в авіації для високонавантажених деталей літаків (обшивки, лонжеронів, нервюр, панелей і т. д.) і двигунів (лопаток компресора і турбіни і т. д.), в космічній техніці для вузлів силових конструкцій апаратів, що піддаються нагріву, для елементів жорсткості, панелей, в автомобілебудуванні для полегшення кузовів, ресор, рам, панелей кузовів, бамперів і т. д., у гірській промисловості (буровий інструмент, деталі комбайнів і т. д.), в цивільному будівництві (прольоти мостів, елементи збірних конструкцій висотних споруд і т. д.) і в інших областях народного господарства?
3. Чому вживання композиційних матеріалів забезпечує новий якісний стрибок у збільшенні потужності двигунів, енергетичних і транспортних установок, зменшенні маси машин і приладів?
4. Чому технологія отримання напівфабрикатів і виробів з композиційних матеріалів досить добре відпрацьована?
5. Чому композиційні матеріали з неметалічною матрицею, а саме полімерні карбоволокнисті використовують в судо- і автомобілебудуванні (кузови гоночних машин, шасі, гребні гвинти); з них виготовляють підшипники, панелі опалювання, спортивний інвентар, частини ЕОМ?
6. Чому високомодульні карбоволокнисті застосовують для виготовлення деталей авіаційної техніки, апаратури для хімічної промисловості, в рентгенівському устаткуванні?
7. Чому карбоволокнисті з вуглецевою матрицею замінюють різні типи графіту?

8. Чому карбоволокнити застосовують для теплового захисту, дисків авіаційних гальм, хімічно стійкої апаратури?
9. Чому вироби з бороволокнитів застосовують в авіаційній і космічній техніці (профілі, панелі, ротори і лопатки компресорів, лопаті гвинтів і трансмісійні вали вертольотів і т. д.)?
10. Чому органоволокнити застосовують як ізоляційний і конструкційний матеріал в електрорадіопромисловості, авіаційній техніці, автобудуванні; з них виготовляють труби, ємкості для реактивів, покриття корпусів судів і інше?
11. Чому у полімерних композиційних матеріалах під дією опромінення часто спостерігається зміна структури хімічних сполук (наприклад, зшивання або деструкція макромолекул), збільшується міра полімеризації матриці, тобто відбувається скріплення залишкового мономера, а також акцептації його вільними радикалами, що утворюються в полімері в процесі опромінення?
12. Чому радіаційне модифікування полімерів в результаті зшивання макромолекул забезпечує зміну ряду фізико-хімічних властивостей синтетичних матеріалів, а саме: підвищується теплостійкість, різко зменшується розчинність і проникність матеріалів для газів і рідин?
13. Чому випромінюванням можна отверджувати поліефірні смоли і в цьому випадку ініціатор не потрібний, а число радикалів, що ініціюють, контролюється дозою?
14. Чому полімери з високим вмістом ароматичних кілець (полістирол) володіють найбільш високою стійкістю до радіолізу, а полімери з високим вмістом аліфатичної структури володіють найменшою стійкістю?
15. Чому енергія випромінювання, яка поглинається матеріалом, з часом перетворюється на тепло і внаслідок цього поверхневі шари матеріалу нагріваються і розм'якшуються, результатом чого може бути зміна висоти мікронерівностей поверхні волокон?
16. Чому є доцільним використовувати радіаційну обробку поверхні скляних, органічних, вуглецевих волокон з метою поліпшення адгезії між матрицею і волокнами, підвищення технологічних властивостей композиційних матеріалів замість трав-

- лення, яке традиційно застосовують для зміни стану і структури поверхні волокон?
17. Чому, як правило, волокна в результаті радіаційної обробки зміцнюються, що викликає збільшення міцності на 25 %?
 18. Чому радіаційна модифікація скляних високомодульних волокон дозволяє збільшити межу міцності від 20 МПа до 24 МПа?
 19. Чому практичне значення матеріалів, отриманих в результаті радіаційного модифікування, – це шлях до різкого зниження міграції низькомолекулярних з'єднань з них, гальмування процесів старіння і до зменшення біологічної активності синтетичних полімерних матеріалів?
 20. Чому композитні матеріали – пластики, гуми, гумоподібні матеріали – відносяться до пружно-спадкових середовищ, що мають дробові розмірності – фракталів?
 21. Чому процеси накопичення дефектів розглядаються як розвиток самоподібного фрактального кластера, а початок його лавиноподібного зростання, зазвичай, інтерпретується як початок появи макротріщин?
 22. Чому механіку руйнування композитів розглядають як фрактальний аналіз поверхні руйнування масивних гумових зразків при їх тривалому циклічному навантаженні?
 23. Чому використання фрактального трактування руйнування доречно?
 24. Чому поведінка таких матеріалів при циклічному навантаженні описується в рамках континуальної механіки суцільних середовищ і термодинаміки незворотних процесів?
 25. Чому класичні підходи дозволяють з достатньою точністю вирішувати багато завдань, проте мають і принципові недоліки: за їх допомогою не можна описати співвідношення між механічними властивостями гуми та її структурними характеристиками?
 26. Чому певний інтерес представляє використання методів фрактального аналізу, які останнім часом успішно використовуються для опису деформації та руйнування найрізноманітніших матеріалів і систем?
 27. Чому спостережувана експериментально кінетика руйнування твердих тіл обумовила важливе емпіричне узагальнення, коли макроруйнування матеріалу можна розглядати як процес мно-

- жинного мікроруйнування; виникнення магістральної тріщини, що передає тривалий період накопичення руйнації?
28. Чому в процесі руйнування каскад мікродефектів зростає як самоподібний кластер. Спостережуваний у гумі в реальних умовах фрактальний кластер відображає динаміку процесу руйнування, створений за випадковим законом і, на перший погляд, має абсолютно невпорядковану структуру?
 29. Чому дослідження показують, що кластер наділений чіткою ієрархією структури і має внутрішній порядок, який є фрактальною розмірністю кластера?
 30. Чому вважають, що полімерну сітку можна розглядати як автотомельний протікаючий (перколювання) фрактал, а її руйнування можна представити у вигляді кінетичного процесу, що виник з однієї точки?
 31. Чому, якщо фрактальна розмірність окремого полімерного ланцюга $d_f = 2$, то розмірність полімеру може мати і дробове значення, яке перебуває у межах $2 < d_f < 3$?
 32. Чому пружна деформація фракталу під дією зовнішньої сили F , віднесеної до одиничного перерізу, призводить до появи одиниці нового характерного масштабу довжини L_F ?
 33. Чому коефіцієнт поперечної деформації фрактала ν однозначно визначається його розмірністю d_f і розмірністю охоплюючого його простору d ?
 34. Чому, якщо площу S самоподібної (автотомельної) поверхні покрити квадратами із стороною R_0 , то вона буде пропорційна $S = (R/R_0)^{d_f-2}$, де d_f – фрактальна розмірність Хаусдорфа-Бесиковіча?
 35. Чому для композитних матеріалів із квазів'язким руйнуванням отриманий вираз, що пов'язує фрактальну розмірність з коефіцієнтом Пуасона?
 36. Чому для фрактального аналізу поверхні руйнації користуються дослідом Б. Мандельброта, який вивчав поверхню розлому металів, а на його думку, така поверхня руйнації є поверхнею з локальною фрактальною розмірністю, вона має самоподібність і для неї можна використовувати співвідношення периметра і площі?
 37. Чому фрактальні об'єкти мають дробову розмірність, і зв'язок цієї розмірності із самоподібністю полягає саме в тому, що за

- допомогою самоподібності можна сконструювати множину дробової розмірності найпростішим чином?
38. Чому вводячи на фрактальних розрізах, які розглядалися як моделі реальних тріщин на мікрорівні, використовують математичне визначення міри Хаусдорфа і дробове інтегродиференціальне числення?
 39. Чому методика використання дробового числення до опису фрактальних особливостей була випробувана при вирішенні задач електростатики, магнітостатики, електродинаміки на фрактальних контурах і поверхнях?
 40. Чому «згладжування» фрактальної шорсткості тріщини на мікрорівні дозволить на макрорівні розглядати її як одновимірну гладку тріщину і розширити сферу застосування лінійної механіки на тріщини, що наближені до реальних?
 41. Коли виникла ідея створення молекулярних композитів, побудованих з гнучкої полімерної матриці та жорстких, полімерних, волокон?
 42. Чому «розумні» матеріали чутливі до різних зовнішніх дій – хімічного складу довкілля, змін температури і тиску, електричного або магнітного поля тощо, чому вони можуть знайти широке практичне вживання?
 43. Чому сучасна надмолекулярна хімія створює ще досконаліші матеріали – молекулярні композити?
 44. Чому металіди – металеві з'єднання, інтерметалеві фази, проміжні фази, хімічні сполуки металів між собою отримують прямою взаємодією їх компонентів при нагріванні, шляхом реакцій змінного розкладання, а утворення металідів спостерігається при виділенні надлишкового компонента з твердих розчинів або як результат впорядкування в розташуванні атомів компонентів твердих розчинів?
 45. Чому склад металідів характеризується сингулярною точкою, що відповідає постійному, зазвичай, простому відношенню між числами атомів, створюючих сполуки, а відсутність такої точки і змінний склад твердої фази є ознаками дальтоніди серед металідів?
 46. Чому сполуки магнію з елементами головної підгрупи IV і V груп системи Менделєєва, тобто металіди побудовані по типах

HSi (Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_2Pb) та (Mg_3P_2 , Mg_3As_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2)?

47. Чому багато сполук, що утворюються перехідними металами і металами підгрупи міді з елементами головної підгрупи III, IV, V, VI груп системи Менделєєва, кристалізуються за структурним типом грати з координаційним числом 6 і володіють досить широкими областями однорідності на діаграмах стану, тобто утворюють тверді розчини зі своїми компонентам і серед них зустрічаються і дальтоніди?
48. Чому інтерметалеві сполуки – це хімічні сполуки двох або декількох металів між собою, що утворюються в результаті взаємодії компонентів при сплаві, конденсації з пари, а також при реакціях у твердому стані унаслідок взаємної дифузії (при хіміко-термічній обробці), при розпаді пересиченого твердого розчину одного металу в іншому, в результаті інтенсивної пластичної деформації при механічному сплаві (механоактивації)?
49. Чому серед інтерметалідів є також солеподібні з'єднання з іонним зв'язком (так звані валентні з'єднання, що утворюються з елементів різної хімічної природи і стехіометричні з'єднання (наприклад, NaAu , з'єднання з проміжним характером зв'язку – іонно-металевим і ковалентно-металевим, а також з ковалентним)?
50. Чому в ряді сполук Mg з елементами підгрупи IVa разом із зменшенням відмінності в електрохімічних характеристиках компонентів спостерігається і зміна властивостей інтерметалідів – від характерних для іонних сполук (Mg_2Si , Mg_2Ge) до властивостей, типових для металів (Mg_2Pb)?
51. Чому запропонований Л. Полінгом метод опису структури іонних кристалів за допомогою координаційних поліедрів використовують і для опису структур інтерметалідів (наприклад, легко встановлюється спорідненість інтерметалідів трьох структурних типів фаз Лавеса (усічені тетраедри) MgCu_2 , MgZn_2 і MgNi_2)?
52. Чому для більшості інтерметалідів, що описуються багатогранниками Каспера-Франка, характерна невелика відмінність атомних радіусів, у інших випадках, наприклад, для фаз Лавеса, умови щільної упаковки вимагають обов'язкову та істотну відмінності величин атомних радіусів компонентів інтерметалідів,

що визначає склад і будову фаз Юм-Розері, – електронна концентрація $n_{\text{ел}}$, що дорівнює відношенню числа валентних електронів до атомів у ґратах інтерметалідів?

53. Чому половина всіх відомих структурних типів металевих і напівпровідникових з'єднань описуються укладанням правильних атомних трикутних (36), гексагональних (63) сіток, сіток кагоме (3636) і сіток (32434), що містять квадрати?

6. КОМПЛЕКСОНИ МЕТАЛІВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

6.1. Основні поняття

Комплексо́ни – амінополікарбонові кислоти та їх похідні.

Наприклад, двонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти ($\text{NaOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$ – комплексон III, або трилон Б. застосовується в комплексометрії, для пом'якшування води, лікування професійної інтоксикації (переважно металами та їх сполуками) тощо.

Комплексо́метрія – сукупність титрометричних методів, базованих на різних реакціях комплексоутворення. Наприклад, меркуметрія, фторометрія.

Комплексо́нати – комплексо́ни, що утворюють добре розчинні та високостійкі речовини.

Мерку́метрія – тетриметричний метод кількісного аналізу, базований на утворенні малодисоціюючих сполук ртуті (II). Наприклад, HgCl_2 , HgBr_2 .

Фторометрія – те ж, що і меркуметрія, але на основі фтору з утворенням фторидів (хімічних сполук фтору з іншими елементами).

Фториди більшості металів – це солі фтористоводневої кислоти – тверді речовини з високими температурами плавлення, а також фториди неметалів – рідини і гази. Фториди використовують для отримання фтору (флюорит), як окиснювачі в ракетних паливах (ClF_3 , ClF_5), для ізотопного розділення урану (UF_6), виробництва оптичного скла (LiF , MgF_2 , CaF_2 та ін.), фторування води (CoF_3 , AgF), як діелектрики (SF_6).

Комплексо́нометрія (хелатометрія, трилонометрія) – титрометричний метод хімічного аналізу, базований на утворенні комплексних сполук, наприклад, металів із комплексо́нами.

Хелато́метрія – те ж, що і комплексо́нометрія, але з утворенням хелатних сполук (хелати, від грецького *chele* – клішня), те ж, що і внутрішньоконплексні сполуки.

Внутрішньоконплексні сполуки (хелатні, клішнеподібні), конплексні сполуки, в яких ліганд приєднаний до центрального атома металу за допомогою двох або більшого числа ковалентних зв'язків.

Характерна особливість внутрішньокмлексної сполуки – наявність циклічних угруповань атомів, що включають атом метала, як, наприклад, в гемоглобіні, хлорофілі. Внутрішньокмлексні сполуки використовуються в хімічних виробництвах, наприклад, для розділення близьких за властивостями металів в аналітичній хімії.

Ліганди, аденди (від лат. *ligo* – зв'язую). В хімічних комплексних сполуках молекули або іони, безпосередньо пов'язані з центральним атомом (комплексотворювачем), наприклад, у сполуці $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ центральний атом – Co, а ліганди – молекули NH_3 .

Фундаментальні дослідження закономірностей реакцій комплексотворення з участю комплексонів відкрили широкі перспективи для вирішення конкретних практичних задач, пов'язаних з керуванням процесами, що відбуваються в складних багатокомпонентних системах. Стратегія використання комплексонів визначається характером вирішуваних за їх допомогою проблем, які, у свою чергу, можна умовно поділити на три групи: а) усунення дії катіона металу, що заважає; б) додання катіону за допомогою комплексотворення нових, нехарактерних для нього властивостей або незвичайного поєднання властивостей; в) введення металу в певну систему або частину системи.

Усунення дії катіона, що заважає, здійснюється двома принципово різними способами. Перший з них припускає виведення металу зі сфери дії (в іншу фазу) і на практиці реалізується при відмиванні у м'яких умовах теплотехнічного устаткування, дезактивації поверхні, травлення поверхні, при виведенні з організму радіоактивних ізотопів і токсичних металів. Для цього комплексони повинні утворювати добре розчинні, високостійкі комплексонати, що не руйнуються при підвищенні температури до 90–200 °C під час відмивання та дезактивації казанів, теплообмінних пристроїв, та бути відносно дешевими. Вимоги до степеня чистоти у всіх даних випадках, окрім використання комплексонів у лікарській практиці, невисокі, що дозволяє застосовувати технічні продукти і відходи промислового виробництва самих хелантів, для створення на їх основі ефективних композицій універсальної дії.

Виведення катіона металу з розчину за рахунок утворення малорозчинних сполук застосовується порівняно рідко. Прикладом може служити деметалізація вин за допомогою нітрилтриметиленфосфонової (НТФ) кислоти (H_6ntph). Комплексони амінофосфонові

вого ряду можуть також використовуватися для гравіметричного аналізу, розділення близьких за властивостями металів.

Одержувані в результаті відмивання теплоенергетичного устаткування комплексонати, а також нітрилтриметиленфосфонат заліза (відхід, що виходить у виноробстві при деметалізації вин) можуть служити сировиною для виробництва мікродобрих – джерел таких біологічно активних металів, як залізо і мідь.

Другий спосіб усунення небажаного впливу катіона металу полягає у його маскуванні та широко застосовується в аналітичній хімії для визначення одних катіонів на фоні інших, в текстильній і паперовій промисловості для відбілювання тканин і паперу (скріплення іонів заліза (III)), у харчовій промисловості при очищенні продуктів від катіонів, що каталізують процеси окиснення і гіркнення жирів, у хімічній промисловості. При цьому маскований катіон залишається в робочому розчині, але завдяки скріпленню його у високостійкий комплексонат, що не може вступати в характерні для нього реакції та інші взаємодії. Як маскуючі реагенти використовуються або полідентатні комплекси універсальної дії для скріплення великої групи катіонів, або високоселективні хеланти для вибіркової дії на певний катіон, що не зачіпає іони інших металів. При виборі хеланту для конкретних умов враховуються відносна стійкість утворюваних ним комплексонатів даної групи катіонів, їх розчинність, кінетика окисно-відновних реакцій, кінетика комплексоутворення, каталітичні властивості.

Певною мірою до маскуючих агентів можна віднести і створені на основі комплексонів інгібітори солевідкладень. Сорбуючись на гранях зародків кристалів неорганічних солей, мікродобавки деяких комплексонатів перешкоджають подальшому зростанню кристалів і, таким чином, запобігають випаданню солей жорсткості або їх кристалізації на поверхні технологічного устаткування.

Модифікація властивостей іонів металів за рахунок утворення комплексонатів відкриває дуже важливі галузі їх застосування. Наприклад, змішані лігандні комплексонати срібла мають підвищену стійкість до відновників і одночасно досить високу розчинність, що робить можливою швидкісну обробку фотоматеріалів, а також десорбцію срібла з поверхні. Утворення змішаного лігандного комплексонату золота (I) дозволяє стабілізувати цей катіон у водному

розчині та використовувати комплексо́ни в електролітах золочення як замі́нників токсичних ціанідів.

Нарешті, *третій напрям прикладних розробок* пов'язаний із введенням комплексона́тів металів у систему для регулювання біологічних або технологічних процесів. Транспортні функції комплексона́тів використовуються при лікуванні хлорозу рослин і анемії тварин, хімічної металізації, у функціональній і декоративній гальванотехніці, при регулюванні процесу затвердіння полімерних матеріалів. Особливо прина́дні перспективи пов'язані із застосуванням біфункціона́льних комплексонів, здатних за допомогою антигенів забезпечувати доставку катіона-мітки в область, уражену відповідним вірусом. Необхідною умовою успішного застосування таких біфункціона́льних хелантів є їх висока термодинамічна і кінетична стійкість (здатність дуже повільно дисоціювати на «вільний катіон» і ліганд).

Відомо також, що використання комплексона́тів металів замість їх неорганічних солей підвищує ефективність відповідних терапевтичних і діагностичних препаратів.

Підбір комплексонів або композицій на їх основі для розв'язання прикладних задач, значною мірою, залежить від конкретних технологічних умов. Багатокомпонентність і гетерогенність реальних систем вимагають чіткого підходу до експерименту, дуже обережної екстраполяції співвідношень і висновків, одержуваних для умов, що ідеалізуються, зокрема, це стосується значень концентраційних констант стійкості комплексона́тів.

6.2. Застосування комплексонів у нафтовій і газовій промисловості

6.2.1. Інгібування солевідкладення

Інтенсифікація процесів видобутку та підготовки нафти заводнюванням нафтових пластів і застосуванням теплових методів дії на нафтові емульсії дозволяє різко збільшити нафтовидобуток і одержати товарну нафту високої якості. Проте спостережуване при цьому порушення рівноваги в насичених солями пластових водах, пов'язане з їх опрісненням, призводить до утворення відкладень у всьому технологічному ланцюзі устаткування – від нафтової свердловини до

установки підготовки нафти. Відкладання солей різноманітне за своїм складом, але, в основному, – це карбонат кальцію (район Західного Сибіру), сульфат кальцію (Поволжя, Закавказзя), сульфат барію (Казахстан). Відкладення, що утворюються, різко знижують продуктивність технологічних процесів видобутку нафти, викликають перегрівання матеріалу жарових труб, аварії та простої устаткування і, як наслідок, відбувається забруднення навколишнього середовища, а іноді – вихід з ладу повністю всього устаткування [68].

Відкладання мінеральних солей в устаткуванні нафтопромислу призводить до втрати експлуатаційного часу свердловин внаслідок зупинок на ремонтні роботи, одночасно зменшується дебіт свердловин у результаті накопичення відкладень в експлуатаційних колонах. Особливо гостро проблема попередження солевідкладень виникла у кінці ХХ ст. З кожним роком число свердловин, робота яких ускладнена відкладаннями солей, різко зростає. У даний час відкладання солей спостерігаються на 3000 експлуатаційних свердловинах СНД, і наголошується тенденція зростання числа свердловин і установок підготовки нафти, ускладнених відкладеннями солей, на більшості нафтових родовищ.

Боротьба з відкладеннями солей на нафтових родовищах здійснюється трьома групами методів: технологічними, фізичними і хімічними. Найефективніший і тривалий захист устаткування від відкладення солей здійснюється хімічними методами із застосуванням реагентів (інгібіторів солевідкладень (ІС), перешкоджаючих кристалізації малорозчинних солей.

Широке застосування як ІС отримали неорганічні поліфосфати, перш за все, триполіфосфат і гексаметафосфат натрію (ГМФН). Вважається, що дія ГМФН як ІС пов'язана з його адсорбцією на поверхні мікрочастин CaCO_3 , що ускладнює їх агломерацію. Основним істотним недоліком неорганічних поліфосфатів є їх мала термічна стійкість, що призводить до втрати властивостей ІС, а також його схильність до гідролізу ортофосфатів з утворенням і випаданням нерозчинних кальцієвих солей, мала ефективність відносно CaSO_4 . Потрапляючи у продуктивні горизонти із прісною водою, ГМФН активує розвиток сульфатоновлюючих бактерій. Внаслідок цього є тенденція до обмеження застосування поліфосфатів.

Велику увагу приділяють інгібіторам на основі комплексонів. ІС на основі комплексонів поділяються на два типи, залежно від механізму їхньої дії:

- інгібітори на основі комплексонів, що містять карбоксил, здатні зв'язувати іони кальцію та перешкоджати тим самим утворенню осадів сульфатів або карбонатів при використанні їх у стехіометричному співвідношенні;

- інгібітори на основі комплексонів із фосфоновими групами, маючи «пороговий ефект» і діючи як хеланти, здатні у субстехіометричному співвідношенні перешкоджати зростанню кристалів солей;

- ці інгібітори мають і кристалоруйнуючий ефект: у разі утворення зародків кристалів відповідної форми (тригональні, голчасті, скеленодричні тощо) вони здатні видозмінювати форму зародка й уповільнювати його подальше зростання.

Основна увага на даний час у світі приділяється ІС на основі комплексонів, що містять сидерит та фосфорнокислі сполуки.

Закордонні фірми випускають на світовий ринок велику кількість подібних ІС під різними торговими найменуваннями. Основні виробники у США – це фірми: «Monsanto Co» (препарати Деквест), «Nalco» (препарати Вісько), «Petrolite Corp.» (препарати SP) «Ameroid» та ін.; у Німеччині – «Joh A. Benekiser», у Швейцарії – «Esso» (препарати Корєcsit), у Великій Британії – «Ciba – Geigy Ltd», в Україні – ЗАТ «Bars, Ltd» (препарати серії «Клідекон», «Барс», «Токо» тощо).

Слід зазначити, що препарати закордонних фірм мають ряд недоліків при використанні в умовах вітчизняних родовищ. Більшість їх погано сумісна із пластовими водами, вміст солей в яких значно вищий, ніж на родовищах низки закордонних країн. Багато з них несумісні з антифризами і, отже, не можуть бути використані в умовах низьких температур. Не завжди склади композицій мають універсальність дії відносно відкладень змішаного складу. Одні ІС термічно нестійкі, інші збільшують винесення механічних домішок. Концентрація закордонних препаратів, що використовуються, як правило, достатньо висока і складає 10–20 мг/л, що викликає невинновдано великі витрати реагентів. Застосування препаратів закордонних фірм не завжди економічно виправдано. В той же час, наприклад, концентрація українських препаратів серії «Барс-1»,

«Барс-2», «Барс-3» тощо на основі сульфамінової (або етилентетрадендифосфонової) кислот і уротропіну – від 0,5 до 4,5 мг/л.

Для розв'язання задач нафтовидобувної та газодобувної промисловості створений вітчизняний асортимент ефективних ІС на основі комплексонів, що містять солі аміноалкілфосфонових і алкілідендифосфонових кислот.

Вивчений вплив комплексонів на процес кристалізації CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 . Припускають, що дія цих інгібіторів пояснюється адсорбцією їх на поверхні зародків, внаслідок чого припиняється зростання кристалів. В інгібуванні істотне значення має і чинник комплексоутворення. Представляється вірогідним, що найбільший ефект повинні мати сполуки, які поєднують поверхнево-активні та комплексоутворюючі властивості.

Довідка

Адсорбція комплексонів на твердій фазі описується за допомогою ізотерми Ленгмюра і не перевищує 0,2 мг/г. Механізм дії, що інгібує, ймовірно, полягає у виборчій адсорбції на активних центрах кристалів, які утворюються, що перешкоджає їх подальшому зростанню і агрегації. Низька адсорбція на твердій фазі дозволяє комплексонам, що містять фосфор, перерозподілятися в ті області розчину, що кристалізується, де виникає флуктуація густини (зародки). Оскільки пересичений розчин, в якому знаходяться мікрозародки твердої фази є системою, термодинамічно нестійкою, адсорбція комплексону сприяє зсуву рівноваги, згідно принципу Ле Шател'є у бік розчинення зародків. У результаті частина комплексів вивільняється для взаємодії з новими флуктуаціями густини (зародками).

Оцінка ефективності дії комплексонів і композицій на їх основі з метою запобігання утворення осадів солей CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 здійснюється, як правило, одним з описаних нижче методів.

1. Вивчення утворення відкладень солей безпосередньо на поверхні металу в динамічних умовах при підвищенні температури від 35 °С до 80 °С. Ефективність дії інгібіторів визначається масою відкладень, що утворилися на поверхні металу.

2. Визначення індукційного періоду утворення осаду, базового на визначенні часу з моменту утворення пересиченої системи до випадання солі, оцінюваного зміною інтенсивності світла, що проходить через розчин, або його електропровідністю.

3. Порівняльна оцінка ефективності реагентів-інгібіторів у статичних умовах, базована на їх здатності утримувати солеутворюючі катіони (Ca^{2+} , Ba^{2+}) в об'ємі розчину, перешкоджаючи утворенню опадів CaSO_4 , CaCO_3 , BaSO_4 . Цей метод отримав широке розповсюдження.

Вплив ряду комплексонів, що містять як карбоксильні, так і фосфонові групи, на процес кристалізації сульфату кальцію наведений в таблицях 6.1 і 6.2.

В таблицях наведені такі кислоти:

НТА – нітрилтриоцтова кислота;

ІДОМФ – імінодіоцетнометиленфосфонова;

ГФ – гліцин-N,N-ди(метиленфосфонова);

ІДФ – іміди(метиленфосфонова);

ДПА – 2-гідроксипропілендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтова;

НТФ – нітрил-три(метиленфосфонова);

ЕДТФ – етилендіамін-N,N,N',N'-тетра(метиленфосфонова);

ДПФ – 2-гідроксипропілендіамін-N,N,N',N'-тетра(метиленфосфонова);

ДБТФ – 2,3-дігідроксибутілен-1,4-діамін-N,N,N',N'-тетра(метиленфосфонова) кислота.

Таблиця 6.1

Вплив комплексонів на параметри зародкоутворення сульфату кальцію (при $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$)

Комплексон	Концентрація комплексону, мг/л	Питома поверхнева енергія ($\times 10^3$), Дж/м ²	Порядок реакції зародкоутворення n	Радіус критичного зародка, нм	Константа швидкості зародкоутворення $K_1, \text{г}^{-n} \cdot \text{л}^{-n} \cdot \text{с}^{-1}$
Барс	0,5	7,3	5,5	0,38...0,60	$1,0 \cdot 10^{-8}$
НТА	10,0	7,3	5,6	0,38...0,60	$1,2 \cdot 10^{-8}$
ІДОМФ	1,0	8,7	6,0	0,51...0,60	$7,0 \cdot 10^{-8}$
ГФ	1,0	8,9	6,2	0,52...0,62	$4,0 \cdot 10^{-9}$
ІДФ	1,0	9,1	6,2	0,53...0,62	$1,8 \cdot 10^{-7}$
ДПА	1,0	8,6	5,8	0,50...0,58	$1,6 \cdot 10^{-8}$
НТФ	0,25	9,1	7,0	0,53...0,61	$5,3 \cdot 10^{-9}$
ЕДТФ	0,25	3,2	7,5	0,54...0,62	$1,2 \cdot 10^{-9}$
ДПФ	0,25	9,0	8,1	0,54...0,63	$5,1 \cdot 10^{-11}$
ДБТФ	0,25	10,4	9,6	0,61...0,70	

Таблиця 6.2

**Вплив комплексонів на кристалізацію сульфату кальцію
(7,0 г/л; $T = 40 \pm 0,1$ °C)**

Комплексон	Концентрація, мг/л	Індукційний період, хв.	Константа швидкості кристалізації $\Gamma^{-n} \cdot \text{л}^{-n} \cdot \text{с}^{-1}$	Комплексон	Концентрація, мг/л	Індукційний період, хвилин	Константа швидкості кристалізації $\Gamma^{-n} \cdot \text{л}^{-n} \cdot \text{с}^{-1}$
Барс	0,5	25±1	6,8±0,1	ДПА	1,0	32±1	6,7±0,1
НТА	10,0	27±1	6,8±0,1	НТФ	0,25	70±1	6,8±0,1
ІДОМФ	1,0	62±1	6,8±0,1	ЕДТФ	0,25	73±1	6,4±0,1
ГФ	1,0	83±1	6,8±0,1	ДПФ	0,25	85±1	7,1±0,1
ІДФ	1,0	81±1	5,0±0,1	ДБТФ	0,25	150±2	6,4±0,1

Добавки комплексонів (НТА, ДПА), що містять карбоксил, практично не впливають на параметри зародкоутворення і кристалізації сульфату кальцію. Комплексони, що містять фосфонові групи, сприяють збільшенню питомої поверхневої енергії зародка, його радіусу, зменшенню швидкості зародкоутворення. Значно збільшується індукційний період кристалізації, при цьому спостерігається кореляція між зміною кінетичних параметрів зародкоутворення і тривалістю періоду індукції у присутності комплексонів. Ефект, що інгібує, зростає із зростанням числа фосфонових груп в молекулі комплексу від імінодіоцетнометиленфосфонової (ІДОМФ) і імуноцетнодіметиленфосфонової, тобто від ГФ до НТФ, а при збільшенні числа атомів азоту – від ІДФ і НТФ до ЕДТФ, ДПФ, ДБТФ).

У розглянутому ряді комплексонів значний інтерес представляє НТФ, тому що поєднує високу ефективність запобігання випадання CaSO_4 з високою термостійкістю (до 200 °C) і технологічною доступністю.

Результати вивчення взаємодій НТФ з ЛЗМ і магнієм дозволили встановити, що механізм інгібування солевідкладень досить складний.

Імовірно, у багатомінералізованих пластових водах відбувається одночасне утворення водорозчинних комплексів $\text{CaH}_n\text{L}_{n-4}$, $\text{BaH}_n\text{L}_{n-4}$, $\text{MgH}_n\text{L}_{n-4}$ (pH = 3,6) або CaL^{4-} , BaL^{4-} , MgL^{4-} (pH = 7,1), так і малорозчинних поліядерних комплексів складу $\text{Ca}_5(\text{HL})_2$, $\text{Ba}_5(\text{HL})_2$

(рН = 5–6) і Ca_3L , Ba_3L (рН = 7,9). В останньому випадку ефективність реагенту обумовлюється, ймовірно, уповільненням зростання кристалів гіпсу, кальциту, карбонатів або сульфатів барію в результаті блокування граней їх кристалів малорозчинними поліадерними комплексонатами.

Композиції на основі відходів виробництва НТФ разом з високим ефектом інгібування відкладень солей CaCO_3 і CaSO_4 ефективні також як інгібітори утворення осадів BaSO_4 , значення їх розчинів має рН = 6–7, тобто вони некорозійно активні. Склад композиції на основі НТФ, включаючи етиленгліколь, завдяки синергетичному ефекту дії компонентів дозволяє зменшити витрату НТФ на 30–50 % і спростити технологію застосування інгібітору за рахунок зниження температури замерзання складу до $-50\text{ }^\circ\text{C}$.

Найбільш ефективна НТФ у поєднанні з деякими полімерними сполуками. Так, застосування НТФ в суміші з поліакриловою кислотою або поліакриламідом, із сополімерами акрилової та вінілфосфоновою кислотами, вінілацетатом, етилвініловим ефіром дозволило значно підвищити ефективність інгібування солевідкладень при вмісті НТФ 0,1–10 мг/л.

Суміші на основі НТФ і поліакриаміду (ПАА) мають поліпшені адсорбційно-десорбційні характеристики, наприклад, гранична адсорбція НТФ на кварцовому матеріалі дорівнює 0,2 мг/г, при додаванні до неї 0,5 % і більше ПАА адсорбція збільшується до 0,6 мг/г. Економічний ефект від застосування НТФ складає близько 10 тисяч доларів США на свердловину.

Ефективним інгібітором відкладень солей CaSO_4 і CaCO_3 є ОЕДФ. Вплив ОЕДФ на кристалізацію CaCO_3 пов'язаний, ймовірно, з сорбцією її на поверхні мікрокристалів, що утворюються. При цьому збільшуються їх питома поверхнева енергія та радіус критичного зародка (табл. 6.3).

Таблиця 6.3

Вплив ОЕДФ на параметри зародкоутворення CaCO_3 при $40\text{ }^\circ\text{C}$

Концентрація комплексону, мг/л	Питома поверхнева енергія ($\times 10^3$), Дж/м ²	Радіус критичного зародка, нм
0	4,0	0,25–0,27
1,0	8,9	0,5–0,54
2,0	11,2	0,6–0,66

Ефективна дія ОЕДФ по відношенню до CaCO_3 , що інгібірує, виявляється також у значному збільшенні індукційного періоду кристалізації та зменшенні її швидкості (табл. 6.4).

Таблиця 6.4

Вплив ОЕДФ на кристалізацію CaCO_3 при 40°C і $C_{\text{CaCO}_3} = 1,0$ г/л

Концентрація комплексону, мг/л	Індукційний період, хв.	Константа швидкості кристалізації ($K \cdot 10^3$), $\text{г}^{-1} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
0	5	10,5
0,5	120	2,5
0,75	180	1,1
1,0	270	0,33

Високий інгібіруючий ефект, характерний для дуже малих, субстехіометричних кількостей ОЕДФ – 0,5 мг/л при концентрації CaCO_3 1,0 г/л.

Унікальну здатність ОЕДФ інгібірувати процес кристалізації можна пояснити близькістю значень параметрів кристалічної решітки CaCO_3 і молекули ОЕДФ.

Для кристалізації CaCO_3 з пересиченого розчину при високій температурі характерно формування кристалів голчастої форми (структура арагоніту). Комплексон здатний гальмувати процес кристалізації та за наявності значних кількостей твердої фази.

В умовах високої мінералізації застосовуються вітчизняні композиції на основі ОЕДФ, які містять ОЕДФ (18–22 %), катапін КИ-1 (0,5 %), тіомочевину (0,1 %), етиленгліколь або метанол (40 %). Випробування цих композицій як ІС на Самотлорському родовищі, що характеризується високим ступенем мінералізації пластової води, показали їх високу ефективність. Запропоновані композиції задовольняють основним вимогам: висока ефективність інгібірування процесу солевідкладень ($> 50\%$), температура замерзання -50°C , в'язкість (динамічна) при $-40^\circ\text{C} < 0,8$ Па·с, низька корозійна активність до металоконструкцій устаткування нафтопромислу, вміст активної речовини біля 10 %.

З метою розширення асортименту вітчизняних ІС у ряді фосфорилірованих комплексонів створена композиція на основі 2-гідроксі-1,3-пропілендіамінтетраметіленфосфонової кислоти (ДПФ),

що містить її полімерні аналоги, – ДПФ-1. Порівняльні випробування даної композиції та ІС фірм «Monsanto Co», «Nalco», «Esso» показали, що ДПФ-1 перевершує ефективністю «Dekvesty-2006, 2010, 2015» і еквівалентний ефективністю зразкам «Dekvest-2054» і «Visko-4300». Композиція добре сумісна із пластовими водами, технологічні характеристики її наведені у табл. 6.5.

Таблиця 6.5

Технологічні характеристики композиція на основі що ДПФ-1

Захисний ефект проти відкладень CaCO_3 , при концентрації інгібітору 15–20 мг/л, не менше	95–100 %
Корозійна активність	0,12 мм/г
Морозостійкість	Не замерзає до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$
Токсичність	IV клас малонебезпечних сполук
ОБРД*	5 мг/м ³
В'язкість (динамічна) при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$ Па·с

* Орієнтовно безпечний рівень дії.

Композиція ДПФ-1 використана як інгібітор солевідкладень на установках регенерації метанолу Оренбурзького газоконденсатного родовища. До його застосування теплообмінники за 1 місяць забивалися щільними відкладеннями солей, які видаляли шляхом розсвердлювання, на що витрачалося 3–4 доби. Застосування ДПФ-1 у концентрації 20 г/м³ водометанольного розчину дозволяє збільшити термін міжочисного періоду до 12 місяців.

Фосфанол – модифікована форма ДПФ-1, запропонована як ефективний вітчизняний інгібітор солевідкладень BaSO_4 .

Інгібітори вітчизняного виробництва не поступаються основними показниками інгібіторам солевідкладень закордонних фірм, а у ряді випадків, перевершують їх, задовольняючи основним технологічним вимогам: нетоксичні, характеризуються високою хімічною і термічною стійкістю, здатністю утворювати комплекси у широкому діапазоні рН з багатьма елементами, інгібувати утворення осадів у кількостях, значно менших стехіометричних, проявляють, на відміну від більшості інших інгібіторів солевідкладень, здатність

гальмувати утворення усіх трьох основних типів осади (CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4).

Вказані властивості та налагоджене промислове виробництво стало основою для рекомендації широкого використання композицій на основі комплексонів як ІС у нафтовидобувній промисловості замість імпортих.

Але вибір реагенту для розв'язання конкретної задачі «вимагає» проведення досліджень і промислових випробувань з урахуванням всіх чинників, що впливають на оптимізацію процесу. Так, у разі інгібування солевідкладень, необхідно знати тип солі, що відкладається, геотермічну ситуацію, характеристику пластової води, гідравлічний тиск. Це особливо важливо при роботі з CaSO_4 і солями барію, чутливими до концентраційних змін компонентів пластової води, змін гідравлічного тиску і температури, та таких, що у разі порушення перерахованих умов утворюють осадання солей складного складу.

Довідка

З метою оптимізації витрати композицій в технологічних процесах, залежно від реагенту, пересичення оброблюваної водної системи і необхідного часу захисту устаткування, що використовується, від солевідкладень, створена математична модель процесу інгібування солевідкладень із пересичених розчинів з урахуванням комплексоутворюючих властивостей комплексонів по відношенню до ЛЗМ. Основою для розробки моделі стало припущення, що швидкість росту продуктів взаємодії зародка твердої фази CaSO_4 з хімічним реагентом (закомплексованих форм зародка) дорівнює нулю. Рівноважний склад системи «розчинена соль–реагент–зародок–вода» визначають з системи рівнянь закону діючих мас і матеріального балансу. Побудова математичної моделі процесу інгібування солевідкладень здійснена на прикладі інгібування кристалізації сульфату кальцію у присутності добавок НТФ (H_6ntph), ЕДФ (H_8edph) і ДПФ (H_8dpph). Значення індукційного періоду кристалізації сульфату кальцію у присутності добавок комплексонів, визначені як розрахунковим, так і експериментальним шляхом, близькі за своїми значеннями, що підтверджує адекватність моделі. На підставі отриманої моделі підтверджений механізм

інгібірування солевідкладень за допомогою комплексонів за рахунок взаємодії зародка як з комплексомом, так і з комплексонатом кальцію, і видані рекомендації з оптимальних витрат реагентів, залежно від конкретних умов застосування.

Дозування інгібіторів солевідкладень на основі комплексонів здійснюється декількома способами з урахуванням технологічних особливостей нафтових родовищ держав СНД: періодичне закачування інгібітору солевідкладень у свердловину; безперервна дозована подача в свердловину; дозування за допомогою глибинних дозаторів; періодична подача реагенту під тиском в призабойну зону пласта, дозована подача реагенту в пласт через систему підтримки пластового тиску.

Для підвищення сумісності комплексонів з пластовими водами запропоновані композиції, що містять разом з фосфорорганічними комплексонами хлорводневу кислоту; ці композиції придатні для запобігання солевідкладень у водах високої мінералізації, що містять до 25 г/л іонів кальцію. Застосування їх дало можливість проводити в один прийом кислотну обробку і закачування під тиском комплексону в пласт. Розчинення комплексону, зокрема НТФ, безпосередньо у хлорводневій кислоті дозволило широко застосовувати спосіб подачі інгібітору в пласт під тиском в зимових умовах; відпала необхідність у додаткових поточних ремонтах, збільшився час вимивання інгібітору із пласта.

Для сумісності ІС акрилатного ряду з пластовими водами, що містять велику кількість іонів кальцію (від 5 г/л до 30 г/л), успішно застосовуються НТФ і ДПФ, при цьому концентрації (в %) склали: ДПФ – 0,009...0,042 і НТФ – 0,01...0,04. Робочий 10 %-ний розчин полімеру з комплексомом закачують у пласт мінералізованою водою без застосування буферної рідини під тиском. Обробка призабойної зони свердловин, що гіпсується, за цією технологією збільшує час, протягом якого продуктивність свердловини знижується на 50 %, тобто з 3,4 до 7,17 місяців.

Разом із запобіганням солевідкладень дуже важливою і важко вирішуваною проблемою є видалення вже наявних гіпсовміщуючих осадів у свердловинах. Це досягається використанням комплексонів ряду поліамінполіоцтів. Їхня дія базована на руйнуванні осадів шляхом утворення стійких розчинних у воді комплексів кальцію стехіометричного складу. Ефективними засобами для видалення

відкладень гіпсу в устаткуванні нафтопромислу і в призабійній зоні нафтового пласта є розчини динатрієвої солі ЕДТА, ДПА, ДБТА. Наприклад, відкладення мінеральних солей (склад %: CaSO_4 – 80,15; CaCO_3 – 12,38; полуторні оксиди M_2O_3 – 0,9; волога – 6,57) розчиняються в композиціях на основі вказаних комплексонів за 12 годин повністю.

За ефективністю дії вивчені реагенти розташовуються в наступний ряд: ЕДТА < ДПА < ДБТА.

Здатність поліамінополікарбонатових комплексонів, а також композиції ДПФ-1 розчиняти осідання, що містять гіпс, дозволили запропонувати їх для обробки призабійної зони карбонатного пласта. Після обробки призабійної зони свердловин 8–10 %-ми розчинами комплексонів збільшується її проникність, продуктивність свердловин зростає.

Перспективним є використання комплексонів для попередження відкладень парафіну в свердловинах і трубопроводах нафтопромислів. Дуже ефективним для цієї мети є поєднання ДПФ-1 і силікату натрію. Захисна гідрофільна плівка, що утворюється на сталевих поверхнях, міцно утримується на металі та дозволяє захищати від відкладень парафіну навіть вузли складної конфігурації.

6.2.2. Використання комплексонів при спільному видобутку, промислового зборі, транспортуванні та підготовці різносортних нафт

Однією з гострих проблем нафтовидобувної промисловості є спільний видобуток, транспортування і підготовка (зневоднення і знесолення) нафт, що містять залізо- і сірководневі складові. У практиці нафтопромислу досить часто обводнююча нафта і вода одного горизонту містять іони заліза, а нафта і вода іншого – H_2S і S^{2-} , у цьому випадку їх спільний видобуток стає неможливим через утворення в нафті, що видобувається, осаду FeS . Щоб уникнути утворення і накопичення FeS , розбурювання таких родовищ ведуть двома сітками свердловин, перфоруючи один або інший горизонти. При цьому проводять видобуток нафти тільки одного сорту: девонського горизонту (девон – четверта система палеозойської ери, відповідає 4-му періоду палеозойської ери геологічної історії, 410–

470 млн років тому (містять залізо), або турнайської (містять сірководень).

Збір і транспортування проводять також роздільно, для чого доводиться будувати паралельно не менше двох нафтопроводів до пункту підготовки нафти. Процес зневоднення і знесолення здійснюють на двох незалежних установках, оскільки при вмісті сульфіду заліза в нафтовій фазі більше 100 г/т видалення з нафти води, мінеральних солей і механічних домішок, призводить до утворення проміжного шару емульсії нафти, що не розшаровується у воді.

Здатність комплексонів утворювати стійкі розчинні у воді комплекси із залізом (III) і запобігати тим самим виникненню осаду сульфіду заліза дозволяє проводити спільний видобуток, транспортування і підготовку різносортних нафт.

При видобутку різносортних нафт на забій свердловини постійно за допомогою пристрою дозування подають динатрієву сіль ЕДТА в кількості 100–200 мг/л для утворення комплексонату заліза (III). Операцію здійснюють так, щоб введений у свердловину комплексон потрапляв у нафту девонського горизонту, де нафта, що містить залізо і біля 62 % об'єму води, після подальшого змішування з нафтою, що містить сірководень і біля 35 % об'єму води, не призводить до утворення FeS і, як наслідок, не спостерігається підвищення в'язкості продукції свердловини.

Промисловий збір обводнених нафт, які містять H_2S і FeS здійснюють таким чином. Залізовмісну нафту, що містить 10–40 % води, біля 200 мг/л Fe перед її змішуванням із сірководневою нафтою, де 60–90 % води (об'єм), 240 мг/л H_2S , піддають обробці динатрієвою сіллю ЕДТА у кількості, еквівалентній вмісту заліза (III), що виключає створення FeS . Витримка в цих умовах при 25 °C протягом 1 години забезпечує відстоювання до 85–90 % об'єму води, яку легко можна скинути з трубопроводу (при швидкості руху, що забезпечує розшарування потоку на фази: нафту, газ і воду) або з резервуару попереднього скидання. Запропоновано застосовувати для цієї мети також і НТФ.

Спільну підготовку різносортних нафт здійснюють додаванням комплексону в нафту, що містить залізо, перед її змішуванням з нафтою, яка містить сірководень. Високу ефективність при спільному зневодненні різносортних нафт має композиція ДПФ-1 (табл. 6.6).

Таблиця 6.6

**Вплив добавок ДПФ-1 на глибину зневоднення
різносортних нафт**
(реагент–демульгатор–дисольван-4411; витрати 20 г/т,
температура відстою нафти 60 °С, концентрація ДПФ-1 200 мг/л
пластової води)

Співвідношення суміші нафт девонського і турнайського горизонтів	Вміст води в початковій суміші перед глибоким зневодненням, %	Відстій води (%) за час, хв.		
		15	30	60
10:90	1,0	97,5	99,4	99,9
20:80	1,4	97,2	38,8	99,5
30:70	1,9	96,8	98,6	99,1
40:60	2,8	96,2	98,0	98,8

Глибоке зневоднення нафти протягом 1 години дозволяє отримати нафту високої кондиції.

Таким чином, обробка комплексонами нафти, що містить залізо, повністю усуває утворення в нафтовій фазі FeS і дозволяє проводити підготовку суміші нафт за звичайною технологією. Промислові випробування, підтвердили можливість використання запропонованого способу. При ретельному проведенні випробувань розділу фаз у резервуарі попереднього скидання у пробах води і нафті FeS не було знайдено.

6.2.3. Використання комплексонів у технологічних процесах буріння та кріплення нафтових і газових свердловин

Комплексони є ефективними регуляторами структурно-механічних властивостей (в'язкості, статичних напружень зсуву) і реологій розчинів для буріння нафтових і газових свердловин.

Вони мають ряд переваг перед хімічними добавками, що застосовувались раніше, наприклад, сульфїтспиртової барди, триполїфосфату натрію тощо.

При бурінні свердловин в легконабухаючих глинистих породах відбувається інтенсивне збагачення бурового розчину твердою фазою, що призводить до значного погіршення характеристик рео-

логій розчину і негативно позначається на техніко-економічних показниках буріння.

Комплексони (НТФ, ОЕДФ), що містять фосфор, у дуже малих концентраціях – 0,01–0,05 % (мас.) – значно знижують в'язкість і статичні напруження зсуву (табл. 6.7).

Таблиця 6.7

Вплив добавок на якість бурового розчину
(компоненти бурового розчину (в %): бентоніт – 5, глина – 15, КМЦ – 0,2; вода – до 100)

Добавка ДПФ %	Показники реологій бурового розчину	
	кінематична в'язкість ($\times 10^3$), м ² /с	CHC _{1/10} *, кг/см ²
–	–	> 360
0,015	4,2	150/210
0,03	3,5	95/145
0,05	2,6	25/45

* Статичне напруження зсуву за 1 і 10 хвилин, мг/см².

Довідка

Механізм їхньої дії, ймовірно, полягає у взаємодії фосфонових груп ліганда з іонами, сорбованими на глині (лужні метали і Са) і тими, що входять до складу кристалічної решітки глинистих мінералів – Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺. Відмінності у впливі комплексонів на властивості глинистих суспензій визначаються, в основному, стійкістю утворюваних комплексів. На користь представленого механізму дії свідчать дані про вплив комплексонів різної будови на структурно-механічні властивості глинистих суспензій і зіставлення їх з константами стійкості комплексів, що утворюються. Введення фосфонових груп в молекули комплексонів при переході від НТА до НТФ дещо знижує стійкість комплексів із лужними і ЛЗМ, але значно посилює комплексоутворення з Al³⁺, Fe²⁺ і лантанідами, для яких характерна велика спорідненість до кисню і високе координаційне число. Так, при переході від НТА до НТФ стійкість комплексів алюмінію зростає майже на 12 порядків. Розріджуюча здатність комплексонів збільшується в

тому ж ряді, що і стійкість їх комплексів з Al. Це дає підставу припустити, що в механізмі розрідження певну роль відіграє взаємодія комплексонів з іонами алюмінію. Симбатність розріджуючої дії та здатності до взаємодії з алюмінієм відзначені і для реагентів рослинного походження [854, 855]. При переході від похідних моноамінів (НТФ) до похідних діамінів (ЕДТФ) і триамінів (ДТПФ) розріджуюча здатність фосфорилірованих комплексонів зменшується, незважаючи на те, що стійкість комплексів Al^{3+} в тому ж ряді зростає. Ймовірно, це пов'язане із зростанням стеричних ускладнень при адсорбції на поверхні глинистих частинок.

Використання малих добавок комплексонів, що містять фосфор, наприклад, композиції ДТПФ-1, дозволяє регенерувати відпрацьовані бурові розчини, що мають високі показники в'язкості та статичних напружень зсуву. Параметри розчинів після обробки комплексонами свідчать про їх придатність до подальшого використання, Застосування комплексонів дає можливість виключити додаткову обробку бурових розчинів реагентами (лугами, піногасниками тощо). Комплекси сумісні із всіма реагентами найбільш широко використовуються для обробки бурових розчинів (КМЦ, КССБ, гіпан, метас, ПАА, УШР та ін.). Бурові розчини, оброблені комплексонами, тривалий час зберігають стабільні структурно-механічні параметри при температурі до 180 °С.

Велику роль відіграють комплекси як модифікатори тампонажних розчинів при кріпленні свердловин.

Однією з серйозних проблем кріплення нафтових і газових свердловин за допомогою тампонажних матеріалів є регулювання термінів схоплювання тампонажного цементу із збереженням необхідних міцнісних характеристик цементного каменя, що утворюється. У даний час накопичений значний досвід з регулювання властивостей тампонажного розчину за допомогою хімічних реагентів. У практиці нафтопромислу для цієї мети використовуються: винна (вино-кам'яна) кислота (ВКК), H_3BO_3 , нітролігнін та ін. Проте для цих добавок характерна висока їх витрата, висока вартість, а головне – низька ефективність. Малі добавки НТФ, ОЕДФ, ДТПФ-1 надають комплексної дії як на прісні, так і на багатомінералізовані тампонажні суміші, збільшують терміни схоплювання тампонажного розчину (табл. 6.8 і 6.9), забезпечують високу міцність цементного каменя (табл. 6.10), покращують розтікаємість тампонажної суміші,

знижують проникність цементного каменя, особливо в мінералізованих тампонажних розчинах (табл. 6.11 і 6.12).

Таблиця 6.8

Вплив добавок НТФ на терміни схоплювання тампонажного розчину і межу міцності цементного каменя* при температурі гідратації

Вміст НТФ, % (мас.)	30 °С			90 °С		
	Терміни схоплювання (години–хвилини)		Межа міцності через 48 годин, МПа	Терміни схоплювання (години–хвилини)		Межа міцності через 48 годин, МПа
	початок	кінець		початок	кінець	
0	4–00	5–15	3,08	2–00	3–10	4,95
0,0003	4–08	5–53	3,02	2–20	3–13	4,87
0,001	5–58	8–37	2,93	2–42	3–20	4,98
0,003	6–15	7–30	2,72	2–50	3–27	5,17
0,01	9–30	10–54	2,40	3–40	4–15	5,22
0,02	12–15	13–45	2,94	4–50	5–22	5,32
0,03	16–30	17–55	2,45	5–38	6–05	5,49
0,05	22–40	> 24	2,64	7–12	7–38	4,10

* «Цемент для гарячих свердловин», співвідношення вода і цемент – 0,5.

Введення добавки ДПФ-1 у концентрації 0,15 % (мас.) дозволяє збільшити час схоплювання тампонажного розчину на 3 години 50 хвилин, у порівнянні з контрольним дослідом. При обробці тампонажного розчину НТФ (0,003 % (мас.)) міцність на вигин утвореного цементного каменя, зростає на 28,7 %, у порівнянні з контролем. Встановлена сумісність комплексонів з іншими хімічними реагентами і наповнювачами, що застосовуються для обробки тампонажних сумішей. Так, поєднання в тампонажних розчинах ДПФ і хлоридів (табл. 6.12) підвищує межу міцності цементного каменя на 50–100 %, при цьому збільшується адгезія цементу до породи, у тому числі і в мінералізованих розрізах. Економічний ефект від використання комплексонів при кріпленні свердловин тільки у системі підприємств Оренбургнефть складає 224 тис. доларів США на рік.

Застосування комплексонів як препаратів багатоцільового призначення в нафтовидобувній промисловості дозволило розв’я-

зати ряд основних задач при бурінні, видобутку та підготовці нафти. Економічний ефект від їх застосування складає по країнах СНГ понад 11 млн доларів США на рік.

Таблиця 6.9

**Вплив добавок ОЕДФ і ДПФ-1 на терміни схоплювання
тампонажного розчину при 150 °С і тиску 45 МПа**

Комплексон ОЕДФ і його зміст % (мас.)	Терміни схоплювання (години-хвилини)		Комплексон ДПФ-1 і його зміст % (мас.)	Терміни схоплювання (години-хвилини)	
	Початок	Кінець		Початок	Кінець
0	1–04	2–10	0,005	2–05	2–32
0,01	2–39	2–54	0,10	5–15	5–40
0,10	3–46	3–56	0,015	5–30	6–00
0,03	4–03	4–40			

Таблиця 6.10

Вплив добавок НТФ на міцність каменя на вигин

Зміст НТФ % (мас.)	Міцність каменя на вигин через 48 годин, МПа	Зміст НТФ % (мас.)	Міцність каменя на вигин через 48 годин, МПа
0	53,3	0,0030	68,6
0,0003	54,0	0,0200	54,7
0,0005	56,2	0,0300	47,4

Таблиця 6.11

**Вплив добавок НТФ на проникність цементного каменя
для гарячих свердловин при різній мінералізації води для зачинення**

Зміст НТФ % (мас.)	Проникність, фм ²	Зміст ПТФ % (мас.)	Проникність, фк ²
Прісна вода		Мінералізована вода (10%)	
–	2,579	–	0,522–0,516
0,0003	1,277	0,005	0,176–0,119
0,0005	1,123	0,01–0,03	0,078–0,062 0,09–0,06
0,001	0,806	0,04	0,076–0,03
0,003	0,984	0,05	0,113–0,099

* «Цемент для гарячих свердловин»

Характеристика тампонажних розчинів з добавками ДПФ

Цемент*	Зміст компонентів** % (мас.)			Межа міцності каменя, МПа	Терміни схоплювання (години–хвилини)		Розтіка- ємість, см
	ДПФ	NaCl	CaCl ₂		початок	кінець	
66,67	–	–		2,7	2:24	4:00	22
66,6699	0,0001	–	–	2,8	2:30	4:05	23
66,669	0,001	–	–	3,24	3:22	4:23	25
66,66	0,02	–	–	2,83	4:56	6:26	25
65,169	0,001	–	0,5	4,16	3:30	4:30	25
64,669	0,001	–	2,0	5,05	1:58	2:52	25
63,669	0,001	–	3	4,63	1:45	2:38	24
65,169	0,001	0,5	–	4,03	3:50	4:55	25
64,669	0,001	2,0	–	4,62	2:20	3:15	25
63,669	0,001	3,0	–	6,68	1:50	2:00	25
56,669	0,001	10,0	–	5,63	3:38	4:30	25

* «Цемент для гарячих свердловин»

** Зміст води до 100% (мас.)

Контрольні запитання до розділів 6.1.– 6.2.

1. Чому комплекси – це амінополікарбонові кислоти та їх похідні (наприклад, двонатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти $(\text{NaOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$ – комплексон III, або трилон Б)?
2. Чому комплексометрія – це сукупність титриметричних методів, базованих на різних реакціях комплексоутворення (наприклад, меркуметрія, фторометрія)?
3. Чому комплексонати – це комплекси, що утворюють добре-розчинні та високостійкі речовини?
4. Чому меркуметрія – є тетриметричний метод кількісного аналізу, базований на утворенні малодисоціюючих сполук ртуті (наприклад, HgCl_2 , HgBr_2)?

5. Чому фторометрія – метод кількісного аналізу на основі фтору з утворенням фторидів (хімічних сполук фтору з іншими елементами)?
6. Чому фториди більшості металів – це солі фтористоводневої кислоти – тверді речовини з високими температурами плавлення, а також фториди неметалів – рідини і гази?
7. Чому фториди використовують для отримання фтору (флюорит), як окиснювачі в ракетних паливах (ClF_3 , ClF_5), для ізотопного розділення урану (UF_6), виробництва оптичних стеклов (LiF , MgF_2 , CaF_2 та ін.), фторування води (CoF_3 , AgF) і як діелектрики (SF_6)?
8. Чому комплексонометрія (хелатометрія, трилонометрія), титриметричний метод хімічного аналізу, базовані на утворенні комплексних сполук, наприклад, металів з комплексонами?
9. Чому хелатометрія супроводжується утворенням хелатних сполук?
10. Чому внутрішньокмплесні хелатні комплексні сполуки, в яких ліганд приєднаний до центрального атома металу за допомогою двох або більшого числа ковалентних зв'язків?
11. Чому ліганди, аденди в хімічних комплексних сполуках молекул або іонів, безпосередньо пов'язані з центральним атомом (комплексоутворювачем), наприклад, у сполуці $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ центральний атом – Co , а ліганди – молекули NH_3 ?
12. Пояснити стратегію використання комплексонів, що визначаються характером вирішуваних за їх допомогою проблем, які, у свою чергу, можна умовно розділити на три групи: а) усунення дії катіона металу, що заважає; б) додання катіону за допомогою комплексоутворення нових, нехарактерних для нього властивостей або незвичайного поєднання властивостей; в) введення металу в певну систему або частину системи.
13. Чому виведення катіона металу з розчину за рахунок утворення малорозчинних сполук застосовується порівняно рідко (деметалізація вин за допомогою НТФ (нітрилтриметиленфосфорова кислота, H_{6ntph})?
14. Чому усунення небажаного впливу катіона металу полягає в його маскуванні і широко застосовується в аналітичній хімії для визначення одних катіонів на фоні інших, в текстильній і паперовій промисловості для відбілювання тканин і паперу

(скріплення іонів заліза (III)), у харчовій промисловості при очищенні продуктів від катіонів, що каталізують процеси окиснення і гіркнення жирів, у хімічній промисловості тощо?

15. Чому сорбуючись на гранях зародків кристалів неорганічних солей, мікродобавки деяких комплексонатів перешкоджають подальшому зростанню кристалів і, таким чином, запобігають випаданню солей жорсткості або їх кристалізації на поверхні технологічного устаткування?
16. Чому напрям прикладних розробок пов'язаний із введенням комплексонатів металів у систему для регулювання біологічних або технологічних процесів?
17. Чому необхідною умовою успішного застосування таких біфункціональних хелантів є їхня висока термодинамічна і кінетична стійкість?
18. Чому підвищує ефективність відповідних терапевтичних і діагностичних препаратів підбір комплексонів або композицій на їх основі для розв'язання прикладних задач значною мірою залежить від конкретних технологічних умов?
19. Чому інтенсифікація процесів видобутку та підготовки нафти заводнюванням нафтових пластів і застосуванням теплових методів дії на нафтові емульсії дозволяє різко збільшити нафтовидобуток і одержувати товарну нафту високої якості?
20. До чого призводять відкладення мінеральних солей в устаткуванні нафтопромислу і накопичення відкладень в експлуатаційних колонах?
21. Що призводить до втрати експлуатаційного часу свердловин, внаслідок зупинок на ремонтні роботи, і чому зменшується дебіт свердловин?
22. Чому боротьба з відкладеннями солей на нафтових родовищах здійснюється трьома групами методів: технологічними, фізичними і хімічними, а найефективнішим і тривалим захистом устаткування від відкладення солей є хімічний із застосуванням реагентів ІС, перешкоджаючих кристалізації малорозчинних солей?
23. Чому велику увагу приділяють інгібіторам на основі комплексонів, що поділяються на два типи, залежно від механізму їх дії?

24. Чому інгібітори на основі комплексонів, що містять карбоксил, здатні зв'язувати іони кальцію та перешкоджати тим самим утворенню осадів сульфатів або карбонатів при використанні їх у стехіометричному співвідношенні?
25. Чому інгібітори на основі комплексонів із фосфоновими групами, маючи «пороговий ефект» і діючи як хеланти, здатні в субстехіометричному співвідношенні перешкоджати зростанню кристалів солей?
26. Чому інгібітори мають і кристалоруйнуючий ефект – у разі утворення зародків кристалів відповідної форми (тригональні, голчасті, скеленоедричні тощо) вони здатні видозмінювати форму зародка і уповільнювати його подальше зростання?
27. Чому концентрація закордонних препаратів, що використовуються, як правило, достатньо висока і складає 10–20 мг/л, що викликає невинновдано великі витрати реагентів?
28. Чому застосування препаратів закордонних фірм не завжди економічно виправдане?
29. Чому, наприклад, концентрація українських препаратів серії «Барс-1», «Барс-2», «Барс-3» тощо на основі сульфамінової (або етилентетрадендифосфонової) кислот і уротропіну складає від 0,5 до 4,5 мг/л?
30. Чому дія українських інгібіторів пояснюється адсорбцією їх на поверхні зародків, внаслідок чого припиняється зростання кристалів?
31. Чому в інгібіруванні істотне значення має чинник комплексотворення?
32. Чому є вірогідним, коли найбільший ефект мають сполуки, поєднуючи поверхнево-активні та комплексотворюючі властивості?
33. Чому адсорбція комплексонів на твердій фазі описується за допомогою ізотерми Ленгмюра і не перевищує 0,2 мг/г?
34. Чому пересичений розчин, в якому перебувають мікрозародки твердої фази є системою, термодинамічно нестійкою, а адсорбція комплексону сприяє зсуву рівноваги, згідно принципу Ле Шател'є, у бік розчинення зародків?
35. Чому оцінка ефективності дії комплексонів і композицій на їх основі із запобігання утворення осадів солей CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 здійснюється одним з описаних нижче методів:

а) вивчення утворення відкладень солей безпосередньо на поверхні металу в динамічних умовах при підвищенні температури від 35 °С до 80 °С. Ефективність дії інгібіторів визначається масою відкладень, що утворилися, на поверхні металу;

б) визначення індукційного періоду утворення осаду, базованого на визначенні часу з моменту утворення пересиченої системи до випадання солі, оцінюваного зміною інтенсивності світла, що проходить через розчин, або його електропровідністю;

в) порівняльна оцінка ефективності реагентів-інгібіторів в статичних умовах, базована на їх здатності утримувати солеутворюючі катіони (Ca^{2+} , Ba^{2+}) в об'ємі розчину, перешкоджаючи утворенню осадів CaSO_4 , CaCO_3 , BaSO_4 .

36. Чому значно збільшується індукційний період кристалізації та спостерігається кореляція між зміною кінетичних параметрів зародкоутворення і тривалістю періоду індукції у присутності комплексонів?
37. Чому ефект, що інгібірує, зростає із зростанням числа фосфонових груп в молекулі комплексу від імінодіоцетнометиленфосфонової (ІДОМФ) і імунооцетнодіметиленфосфонової, тобто від ГФ до НТФ, а при збільшенні числа атомів азоту – від ІДФ і НТФ до ЕДФ, ДПФ, ДБТФ)?
38. Чому ефективність реагенту обумовлюється уповільненням зростання кристалів гіпсу, кальциту, карбонатів або сульфатів барія в результаті блокування граней їх кристалів малорозчинними поліядерними комплексонатами?
39. Чому суміші на основі НТФ і поліакриламід (ПАА) мають поліпшені адсорбційно-десорбційні характеристики (гранична адсорбція НТФ на кварцовому матеріалі 0,2 мг/г, при додаванні до неї 0,5 % і більше ПАА адсорбція збільшується до 0,6 мг/г)?
40. Чому ефективна дія ОЕДФ по відношенню до CaCO_3 , що інгібірує, і виявляється також у значному збільшенні індукційного періоду кристалізації та зменшенні її швидкості?
41. Чому високий ефект, що інгібірує, характерний для дуже малих, субстехіометричних кількостей ОЕДФ – 0,5 мг/л при концентрації CaCO_3 1,0 г/л?

42. Чому унікальну здатність ОЕДФ інгібувати процес кристалізації можна пояснити близькістю значень параметрів кристалічної решітки CaCO_3 і молекули ОЕДФ?
43. Чому для кристалізації CaCO_3 із пересиченого розчину при високій температурі характерно формування кристалів голчастої форми (структура арагоніту), а комплексон здатний гальмувати процес кристалізації за наявності значних кількостей твердої фази?
44. Чому в умовах високої мінералізації застосовуються вітчизняні композиції на основі ОЕДФ, містить ОЕДФ (18.22%), катапін КИ-1 (0,5 %), тіомочевину (0,1 %), етиленгліколь або метанол (40 %)?
45. Чому фосфанол (модифікована форма ДПФ-1), запропонований як ефективний вітчизняний інгібітор солевідкладень BaSO_4 ?
46. Чому рівноважний склад системи розчинена соль–реагент–зародок–вода визначають з системи рівнянь закону діючих мас і матеріального балансу?
47. Чому за ефективністю дії вивчені реагенти розташовуються у наступний ряд: ЕДТА < ДПА < ДБТА?
48. Чому перспективним є використання комплексонів для попередження відкладень парафіну в свердловинах і трубопроводах нафтопромислів?
49. Чому здатність комплексонів утворювати стійкі розчинні у воді комплекси із залізом (III) і запобігати тим самим виникненню осаду сульфідів заліза дозволяє проводити спільний видобуток, транспортування і підготовку різносортих нафт?
50. Чому комплекси є ефективними регуляторами структурно-механічних властивостей (в'язкості, статичних напружень зсуву) і реологій розчинів для буріння нафтових і газових свердловин?

6.3. Хімічне очищення теплоенергетичного устаткування і стабілізаційна обробка води в замкнених системах охолодження

Створення енергозберігаючих процесів і устаткування, економія паливних і енергетичних ресурсів – найважливіші народногосподарські задачі. Одним з шляхів їх розв'язання є забезпечення

надійної та ефективної роботи теплообмінної та теплоенергетичної апаратури.

Атомні і теплові електростанції, підприємства хімічної, нафтохімічної, газової, металургійної та інших галузей промисловості є могутніми споживачами води поверхневих і підземних джерел. В результаті зростаюча мінералізація вододжерел, а також багаторазове використання обмежених об'ємів води і використання стічних вод в контурах охолодження спричиняють забруднення устаткування систем теплообміну відкладеннями малорозчинених солей і продуктів корозії. Інтенсивне солеутворення характерне для теплообмінних апаратів водооборотних систем охолодження, водонагрівальних котлів теплових мереж, різних підігрівачів води систем гарячого водопостачання.

Солевідкладення на поверхні теплообміну призводить до значної перевитрати паливних і водних ресурсів.

Забезпечення чистоти поверхні теплообміну можливе двома шляхами: періодичним хімічним очищенням устаткування, що полягає у розчиненні відкладень, або стабілізаційною обробкою води хімічними реагентами. І той, і інший способи успішно реалізуються за допомогою комплексонів.

Застосування комплексонів для розчинення відкладень базоване на їхній здатності вступати у взаємодію з іонами металів в широкому діапазоні рН і утворювати стійкі водорозчинні комплекси. Перше повідомлення про застосування комплексонів (динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти) для зняття накипу в парових казанах, трубопроводах і теплообмінниках зроблене в 1952 р. Дослідження можливості очищення парових котлів за допомогою комплексонів у СРСР почато в 1956 р. З того часу створені численні композиції на основі комплексонів для зняття різноманітних за складом відкладень з поверхонь різних КМ.

Використання комплексонів як інгібіторів солевідкладень в замкнених системах охолодження засноване на унікальній здатності фосфорорганічних комплексонів проявляти ефект субстехіометрії, тобто в мікродозах запобігати утворенню твердої фази у пересичених розчинах малорозчинних солей. Обробка води такими комплексонами дозволяє тривалий час вести експлуатацію водооборотних систем охолодження у безвідмивочному режимі, скорочуючи витрату палива, води, металу, об'єм стічних вод і створюючи

чи тим самим умови для переходу на безстічні водооборотні системи.

6.3.1. Відмивання теплообмінного устаткування

Понад 50 років у теплоенергетиці застосовують комплексони класу поліамінополікарбонових кислот і композицій на їх основі. Останніми роками для розв'язання задач теплоенергетики все більшого розповсюдження знаходять комплексони, що містять фосфонову групу: 1-гідроксіетилідендіфосфатна кислота (ОЕДФ), нітрилтриметиленфосфатна кислота (НТФ), 2-гідроксіпропілен-1,3-діаміно-тетраметиленфосфатна кислота (ДПФ) та композиції на їх основі.

Найбільше розповсюдження у світовій практиці для відмивання устаткування отримали, ЕДТА, та її солі, зокрема двозаміщена натрієва сіль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$. Стійкість комплексонів, утворюваних ЕДТА та її солями, настільки висока, а концентрація вільного катіона, утворюваного в результаті дисоціації комплексу, настільки мала, що при цьому не досягається добуток розчинності для більшості складнорозчинних сполук, наявних у воді теплообмінного і теплоенергетичного устаткування, це й обумовлює ефективність комплексонів.

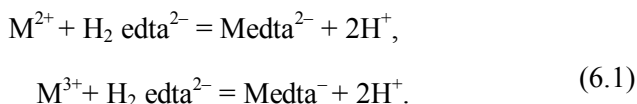
Універсальність ЕДТА виявляється у здатності утворювати комплекси із всіма катіонами, наявними у воді. Чотиривалентні метали утворюють, як правило, найбільш стійкі комплексонати у розчинах ($\text{pH} < 1$), тривалентні – при $\text{pH} = 2\text{--}3,5$. Комплексонати важких двовалентних металів утворюються при $\text{pH} = 3,5\text{--}5$, лужноземельних – при $\text{pH} = 7\text{--}12$.

ЕДТА має значні переваги перед іншими органічними кислотами, що використовувалися раніше для тієї ж мети, наприклад щавлевою кислотою; так, комплексонати Fe^{II} і Fe^{III} за стійкістю на 10–15 порядків вище відповідних оксалатів.

В реальних умовах хімічного очищення метали можуть перебувати не лише у вигляді M^{n+} , а й $\text{M}(\text{OH})_m^{n-m}$. Разом із нормальними комплексами утворюються водневі комплекси, гідрокомплекси, дигідрокомплекси. Крім того, катіон металу може утворювати комплекси з додатковими лігандами, формуючи різнолігандні комплекси.

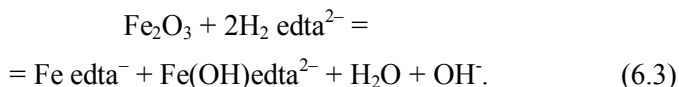
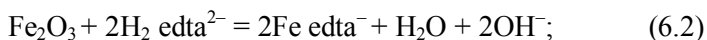
Вірний підбір лігандів та їх концентраційних співвідношень може забезпечити підвищення металоємності та інші позитивні властивості композиції. Так, у композиції, що містить 2-гідроксипропілен-1,3-діаміноетраоцтову кислоту (ДПА) і НТА, утворюються стійкі різнолігандні комплекси з іонами Fe^{3+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , до складу яких входять молекули ДПА і НТА. Цим пояснюється висока реакційна здатність композиції на основі ДПА і НТА по відношенню до карбонатних і залізооксидних відкладень.

Залежно від значення рН розчину, комплексони перебувають у формі різних аніонів, наприклад для ЕДТА: H_3edta^- , $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$, Hedta^{3-} . Аніон $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ утворює комплексні сполуки з катіонами металу, відповідно:



Значення рН розчину при цьому знижується.

У процесі взаємодії комплексона з оксидом заліза (III) відбувається збільшення рН, що можна пояснити протіканням наступних реакцій:



Підвищення рН створює несприятливі умови для подальшого скріплення Fe^{III} у комплекс з ЕДТА, оскільки оптимальним для цього процесу є кисле середовище. У той же час для комплексоутворення Ca^{2+} і Mg^{2+} підвищення рН середовища сприятливе, тому не випадково саме із застосуванням ЕДТА та її солей почалося використання комплексонів для видалення відкладень з котлів, що містять кальцій та магній. Використання три-і чотиризаміщених солей ЕДТА при високих значеннях рН, переважно, через їх більшу розчинність у воді.

Вплив комплексонів на розчинність оксидів заліза роз'яснюється з позиції електронно-протонного механізму. При контакті оксиду з розчином електроліту утворюються активні центри (за рахунок сорбції протонів), які можуть або окислюватися, або

відновлюватися (залежно від переходу електронів з іонів розчину на оксид або навпаки). Швидкість розчинення оксидів заліза (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) підвищується при зсуві потенціалу в катодну область, розчинність оксидів міді (CuO , Cu_2O) швидшає при зсуві потенціалу в анодну область. Комплексони, зміщуючи потенціал шару на межі розділу фаз, можуть стимулювати розчинення одних оксидів і уповільнювати розчинення інших. Прискорення процесу розчинення оксиду заліза (III) зв'язується із зсувом потенціалу реакції $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ в катодну область.

Чим кращим лігандом по відношенню до Fe^{3+} , є аніон, тим більший потенціал зсувається в область негативних значень і тим вище швидкість розчинення. Цим же пояснюється прискорююча роль добавки Fe^{2+} на хід розчинення. Ймовірно, даний процес має місце разом із безпосереднім утворенням розчинних комплексів (по рівняннях (6.2) і (6.3)).

Ефективність розчинення всіх відкладень підвищується із збільшенням температури, проте комплексони і комплексонати металів термічно стійкі лише до певної температури, що необхідно враховувати при виборі температурного режиму хімічного очищення.

Термічне розкладання ЕДТА та її солей відбувається в інтервалі 140–250 °С, причому стійкість солі порівняно з ЕДТА тим більша, чим більша ступінь заміщення; термічне розкладання комплексонатів Fe і Ca відбувається при температурах, вищих, ніж температура розкладання самого комплексу.

В літературі зустрічається думка про втрату комплексонами типу ЕДТА здатності взаємодіяти з оксидами при високих температурах в результаті термічного розкладання. Проте до такого висновку призвели результати досліджень термічного розкладання в кварцових ампулах. При вивченні термічного розкладання ЕДТА, її солей і комплексів у контакті зі сталевими поверхнями встановлено, що здатність комплексу до взаємодії з оксидами в процесі термічного розкладання не знижується, а, навпаки, зростає аж до повного розпаду комплексу.

Тільки при температурах, при яких завершується термоліз (250 °С), ця здатність починає зменшуватися. При 220–240 °С відбувається інтенсивне видалення залізооксидних відкладень, проте активність продуктів термічного розпаду в цьому температурному інтервалі настільки висока, що існує небезпека виникнення корозій-

них процесів на очищеній сталевій поверхні, тому рекомендується верхня межа хімічного очищення 180 °С.

У закордонній літературі поширені уявлення, що в результаті термічного розкладання комплексонатів заліза знов утворюються початкові погано розчинні оксиди заліза і що термічне розкладання комплексонатів негативно впливає на роботу агрегатів теплових (ТЕС) і атомних (АЕС) електростанцій з робочими температурами вищими за температури термічного розкладання комплексонатів заліза. Разом з тим нашими ученими показано, що випадання в осад залізооксидних сполук відбувається тільки за відсутності сталевієї поверхні; сталева поверхня ж вкривається захисною оксидною плівкою магнетиту, що встановлено електрохімічним, електронографічним і електронно-мікроскопічним методами. Невелика кількість заліза, що залишилася в розчині, наявна не у вигляді оксидів, а у вигляді комплексів, термічно стійких при даній температурі. Це виключає локальні шламові відкладення і винесення заліза в насичену пару.

ЕДТА, її натрієві й амонієві солі широко використовуються для розв'язання наступних задач хімічного очищення (відмивання) устаткування:

- передпускове хімічне очищення парогенеруючого устаткування ТЕС і АЕС (композиції на основі $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ з різними органічними і мінеральними кислотами);

- експлуатаційне очищення від відкладень «на ходу» без зниження потужності в парогенераторах АЕС і в казанах середнього тиску і зі зниженням потужності (до 10–30 %) в парових турбінах будь-якого тиску ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$);

- локальне експлуатаційне хімічне очищення прямооточних котлів надкритичних параметрів (амонійні солі ЕДТА);

- експлуатаційне хімічне очищення парогенераторів атомних криголамів (чотиризаміщена натрієва сіль ЕДТА);

- експлуатаційне хімічне очищення котлів будь-якого тиску (композиції $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ з органічними кислотами);

- дезактивація устаткування атомних електростанцій (композиції $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ з органічними кислотами);

- обробка води прямооточних котлів надкритичних параметрів (амонієві солі ЕДТА);

– обробка промивальних вод реакторів з метою підвищення ефективності роботи іонообмінних установок для очищення продукційної води від домішок ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$);

– консервація парових казанів з метою захисту від корозії при зупинці устаткування ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$).

Застосування комплексонів у перерахованих областях забезпечує підвищення ефективності та надійності роботи теплообмінного і теплоенергетичного устаткування.

При хімічному очищенні з використанням комплексонів спостерігається практично повне витрачання реагентів і не потрібне створення високих концентрацій для забезпечення інтенсифікації процесу розчинення. Перевага комплексонів, у порівнянні з мінеральними кислотами, полягає в їх здатності переводити оксиди заліза в суто розчинний стан, що виключає утворення суспензії в промивальному розчині.

Крім того, дія мінеральних кислот призводить до повного очищення поверхонь вуглецевих сталей з частковим розчиненням і самого металу, що викликає необхідність проводити надалі пасивацію поверхні. В результаті використання комплексонів поверхня вкривається захисною магнетитною плівкою, що запобігає процесу подальшої корозії металу.

Солі ЕДТА дозволяють видаляти не лише оксиди заліза, а й сполуки Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} . Так, розчин чотиризаміщеної натрієвої солі ЕДТА ($\text{pH} = 9\text{--}10$) був використаний для розчинення відкладень парогенераторів атомного криголама «Ленін», що містили кадмій і магній. Залежно від кількості відкладень, процес тривав 1–3,5 годин. Промивки впроваджені в постійну практику експлуатації парогенераторів, вони замінили експлуатаційні водно-парові промивки, що раніше проводилися, які видаляли лише легкорозчинні сполуки.

Для видалення кальцієвих відкладень на внутрішніх поверхнях конденсаторних трубок використовують розчини три- та чотиризаміщених солей ЕДТА. Корозія латунних трубок у розчині комплексону незначна, тим більше, що скріплення кисню в розчині гідрозингідратом зменшує швидкість корозії латуні в 10 разів.

Дотепер накопичений великий позитивний досвід використання розчину комплексонів для очищення котлів від залізооксидних відкладень. Як комплексон може бути використаний розчин

дво- та тризаміщеної солі ЕДТА. Проте при цьому необхідне введення додаткового кислотного агента для створення у відмивочному розчині низьких значень рН, необхідних для комплексування заліза.

Використання розчину натрієвих солей ЕДТА можливе лише для очищення від оксидних відкладень заліза (II), застосування дво-заміщеної амонійної солі ЕДТА дозволяє розчиняти і оксиди заліза (III), оскільки при підвищенні температури розчину введена в систему термічно нестійка діамонійна сіль, яка перетворюється на ЕДТА, значення рН розчину знижується, що робить можливим комплексування Fe^{3+} . Створення концентрованого розчину ЕДТА безпосередньо її розчиненням ускладнене через обмежену розчинність кислоти у воді.

Локальні експлуатаційні хімічні очищення розчинами комплексонів розроблені для прямооточних котлів надкритичних параметрів, що працюють на мазуті. Для забезпечення достатньої ефективності очищення розчинами ЕДТА та її солей швидкість руху розчину повинна бути в межах 1,5–2 м/с. Локальні ділянки без інгібіторів корозії проводять при 150–180 °С. Концентрація солей ЕДТА в розчині 0,4–0,5 г/кг, значення рН від 5–6 (двозаміщена сіль) до 8–9 (тризаміщена сіль).

Через те, що для взаємодії ЕДТА та її солей з різними катіонами оптимальні значення рН різні, універсальної дії цього комплексона важко досягти. Розроблені композиції на основі ЕДТА (з концентрацією компонентів 10 г/л) для розчинення залізооксидних відкладень, в яких необхідне значення рН створюється добавками органічних кислот (лимонної, щавлевої, янтарної, глутарової, адипінової), а також малеїнового і фталевого ангідридів. Органічна кислота активніше переводить залізо в розчин у вигляді комплексу невисокої стійкості, який, в результаті змішаного комплексоутворення з ЕДТА, переходить у різнолігандний комплекс високої стійкості. Введення в композицію відновників (гідразину, фенілгідразину) викликає утворення іонів Fe^{2+} , прискорюючих процес розчинення гематиту Fe_2O_3 в розчині динатрієвої солі ЕДТА.

Композиції на основі натрієвих солей ЕДТА застосовні перш за все для передпускових і експлуатаційних хімічних очищень котлів надкритичних параметрів. Вони можуть використовуватися і для

очищення поверхонь будь-яких КМ, у тому числі аустенітних нержавіючих сталей.

Часто експлуатаційні відкладення є складнішими за складом, ніж просто залізооксидні. Не завжди можливо створити композицію, здатну розчинити всі компоненти відкладень, оскільки для цього потрібні різні значення рН відмивочних розчинів. Так, вміст приблизно рівних кількостей кальцієвих і залізооксидних сполук (що характерне для перехідних зон прямоточних котлів докритичних параметрів) викликає необхідність очищення в два окремі етапи при різних значеннях рН. На першому етапі застосовують однозаміщену, а на другому – чотиризаміщену сіль ЕДТА. У разі проведення очищення в одну стадію при рН, відповідному чотиризаміщеній солі, іони Ca^{2+} витіснятимуть іони Fe з комплексів, що призведе до утворення погано розчинного гідроксиду заліза з подальшим випаданням оксидів заліза на металевій поверхні.

При одночасній присутності залізооксидних і мідно-оксидних відкладень очищення також проводиться в два етапи. На першому (рН = 6,5–7,0) віддаляються оксиди міді, на другому етапі (рН = 3,5–4,5) – оксиди заліза. Одночасне видалення міді та заліза неможливе, оскільки іони заліза утворюють стійкіші комплекси, ніж мідь, і витісняють її з комплексонатів; разом з тим у присутності заліза іони міді можуть відновлюватися до металевої міді та осідати на поверхню металу.

Композиції на основі комплексонів дозволяють забезпечити високу ефективність для очищення не тільки котлів, а й інших елементів ТЕЦ: блоків, конденсаторів, теплообмінників і турбін. Так, композиції $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ (10–20 г/л) з лимонною кислотою, гідразінгідратом і бензотріазолом (рН = 4,0; $T = 80\text{--}85^\circ\text{C}$) успішно застосовують за наявності значних кількостей залізо- та міднооксидних відкладень на теплообмінних поверхнях турбінних конденсаторів, бойлерів мережних підігрівачів, виконаних з латуні, коли через великі концентрації Fe^{3+} і Cu^{2+} в розчині відмивання хлорводневою кислотою ускладнене.

Досліджена можливість використання для розчинення відкладень композицій на основі ДПА. Видалення змішаних: і карбонатних відкладень композиціями на основі ДПА відбувається приблизно з тією ж швидкістю, як і з композиціями з ЕДТА. Розробка ком-

позиції здійснена на основі принципів різнолігандного комплексоутворення.

За кордоном для хімічного очищення енергетичного устаткування також застосовуються комплекси, в основному, чотиризаміщені солі ЕДТА і композиції ЕДТА з багатьма органічними кислотами, зокрема з мурашиною. Проте на відміну від застосовуваних у вітчизняній практиці концентрації компонентів значні: до 50 г/л ЕДТА і органічної кислоти, що призводить до шкідливих скидань і дорожчання очищення; рН варіюється залежно від характеру відкладень від 3,5 до 9,0.

Для видалення залізооксидних відкладень запропонована композиція ЕДТА з гідразингідратом (рН = 6,5–9,5), для відкладень, що містять мідь – амонійна або гідроксиамінна сіль ЕДТА.

Композиції ЕДТА з NaOH і аміаком запропоновані для видалення гіпсових відкладень, для очищення поверхні сплавів міді від корозійних плівок, для видалення радіоактивних плівок оксиду заліза в охолоджуючих системах ядерних реакторів. Для видалення оксиду заліза сталеву поверхню обробляють розчином гідроксиетилendioамінотриоцтової кислоти. ЕДТА у поєднанні з бензотріазолом, H_2O_2 і аміаком рекомендована для видалення продуктів корозії міді і сталі в системах охолодження статорів гідрогенераторів. Композиція, включаючи тринатрійамонійну сіль ДПА, полігідроксиетилірований алкілфенол або алкілполібензилпірідинний хлорид, динатрійамонійну сіль НТА, H_2SO_4 , меркаптобензотіазол і воду, запропонована для очищення металеві поверхні.

Важливою характеристикою відмивочного розчину є його корозійна дія на метал, що викликає втрати металу в процесі очищення і надмірну витрату реагенту на взаємодію з обчищеним металом. При зменшенні об'єму розчину на одиницю поверхні, що очищається, швидкість корозії знижується, але одночасно знижується і швидкість розчинення оксидів заліза. Використання інгібіторів корозії дозволяє зменшити втрати металу.

Для розчину амонійної солі ЕДТА як інгібітора корозії рекомендовані деякі похідні цикло- і діциклогексиламіна (М-1, МСДА). Ці інгібітори, що вводяться разом із поверхнево-активними речовинами, дозволяють понизити корозійну активність розчину по відношенню до вуглецевої сталі в 20–50 разів – до $< 1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ – при

концентрації інгібітору 0,05 г/кг. Замість похідних циклогексиламіна можливе використання каптакса.

У присутності Cl^- , SO_4^{2-} і кисню ефект цикло- і діцилогексиламіна, що інгібірує, значно знижується, тому необхідною умовою при очищенні є знесолення і деаерація води.

Параметрами, що визначають ефективність очищення, крім рН є температура, наявність циркуляції розчину, початкова концентрація інгібітору, число етапів і тривалість процесу. Неодмінною умовою ефективного очищення є забезпечення рівномірного розподілу реагенту по всіх паралельно включених трубах поверхні, що промиваються.

Початкова концентрація комплексона в розчині впливає на зміну рН у ході очищення: чим вища концентрація, тим швидше росте значення рН, уповільнюючи тим самим очищення. Тому бажано проводити очищення у кілька етапів при менших концентраціях комплексона. Витрату комплексона розраховують, виходячи з об'єму відмивочного контура і кількості відкладень. На завершення очищення вказує стабільність у часі концентрацій іонів заліза і комплексона, а також значення рН.

Перспективним є використання композицій на основі комплексонів для дезактивації та очищення від відкладень поверхонь устаткування АЕС. Вперше очищення парогенераторів від залізооксидних відкладень «на ходу» було проведено на АЕС при дозуванні однозаміщеної натрієвої солі ЕДТА у воду. Проведена робота показала, що для ефективного періодичного очищення доза комплексона повинна перевищувати стехіометричну не менше, ніж в 2–3 рази. Безперервне дозування комплексона у кількостях, що відповідають стехіометричному співвідношенню комплексона і домішок металів у живильній воді, повністю виключає необхідність періодичних очищень парогенераторів, при цьому поверхня теплообміну протягом всієї експлуатації залишається чистою.

Високотемпературна дезактивація (близько 170 °С) з використанням натрієвої солі ЕДТА і лимонної кислоти вперше проведена на одноконтурному блоці АЕС. На основних ділянках контуру досягнутий коефіцієнт дезактивації 1,4–3,1. Цю композицію рекомендовано застосовувати для періодичних відмивань поверхні устаткування.

Однією з важливих задач теплоенергетики є розчинення відкладень на основі карбонату кальцію. Для цієї мети дуже ефективні комплекси, що містять фосфор. Будучи достатньо сильними кислотами, вони мають високу розчинювальну здатність відносно CaCO_3 . Так, ОЕДФ та її аналоги запропоновано використовувати для видалення молочного і пивного каменя, накипу в теплообмінниках, трубопроводах і охолоджуючих системах, в системах живлення бойлерів. Проведено дослідження взаємодії комплексів, що містять фосфор зі сполуками кальцію з метою підбору умов, що забезпечують розчинення твердої фази (CaCO_3) за відсутності або обмеженому утворенні вторинних складнорозчинних сполук.

При додаванні тонкоподрібненого CaCO_3 в розчини ОЕДФ або НТО з концентрацією 0,05–0,5 М при 20–22 °С відбувається практично миттєве розчинення твердої фази з бурхливим виділенням CO_2 і підвищенням рН. Характер взаємодії CaCO_3 з дослідженими комплексами, що містять фосфор, аналогічний взаємодії з HCl .

У процесі розчинення CaCO_3 в розчині, нагромаджуються іони кальцію, та підвищується значення рН. При цьому можуть створюватися умови для утворення складнорозчинних комплексних сполук кальцію з ОЕДФ і НТФ полімерного типу, в яких на кожен молекулу ліганду доводиться понад одного атома металу. Розглядають таку систему як міцелярний розчин. Молекули біадерних комплексів із співвідношенням Са: ОЕДФ = 1 : 2 агрегуються мономерним комплексом доти, доки зростаючий негативний заряд міцелли не запобіжить подальшій полімеризації. В умовах очищення наявність складнорозчинних сполук є небажаним чинником, оскільки вони можуть утворюватися не тільки в розчині, а й на поверхні накипу, що призводить до гальмування процесу розчинення. Введення додаткового кислотного компонента в розчин ОЕДФ, або підвищення кислотності за рахунок надлишку ОЕДФ призводить до зменшення кількості осаду. Зменшенню осадкоутворення сприяє також підвищення температури розчину.

У результаті випробування розчинів ОЕДФ для розчинення зразків відкладень карбонатного типу в різних промислових об'єктах знайдені умови, що забезпечують ефективне видалення накипу: початкова концентрація ОЕДФ 30–40 г/л, температура розчину 60–70 °С. В процесі очищення, щоб уникнути утворення оса-

дів, концентрація ОЕДФ не повинна знижуватися нижче 25–30 г/л, а кількість розчиненого накипу не повинна перевищувати 15 г/л (у перерахунку на CaCO_3). Для зменшення корозії КМ (латунь, вуглецева сталь) рекомендується використовувати інгібітор корозії каптакс (меркаптобензотіазол) у кількості 0,1–0,2 г/л.

ОЕДФ успішно застосовується для хімічного очищення котлів, теплообмінного устаткування, систем охолодження. Так, очищенню піддають казани парові (ДКВР Е-1/9), водогрійні («Енергія», ТВГ-4, ТВГ-8, НР-18), чавунні блоки економайзерів, підігрівачі.

При створенні відмивочних композицій економічно вигідне використання відходів виробництва комплексонів. Так, у виробництві НТФ є велика кількість маткового розчину, що є сумішшю НТФ, HCl , H_3PO_3 , і продуктів неповного алкілфосфорилування аміаку. Так само, як індивідуальні комплексони, матковий розчин характеризується високою реакційною здатністю, по відношенню до CaCO_3 , причому навіть при значному насиченні розбавлених маткових розчинів CaCl_2 не відбувається утворення осадів, завдяки наявності у розчині HCl . На основі маткового розчину виробництва НТФ створений склад для розчинення карбонатних відкладень – діфалон.

Для видалення накипу рекомендується використовувати розбавлені розчини діфалона з кислотністю 0,25–0,5 моль екв/л. У процесі очищення не вимагається спеціального нагрівання розчину. При зниженні кислотності до 0,1–0,15 моль екв/л слід у відмивочний розчин вводити свіжі порції діфалона. Діфалон відрізняється невисокою корозійною активністю до КМ, особливо до мідьцинкових сплавів. Випробування діфалона на ряді промислових об'єктів показало високу його ефективність для хімічного очищення теплообмінного устаткування.

6.3.2. Стабілізаційна обробка замкнутих водооборотних систем охолодження

Донедавна для запобігання накипоутворення у водооборотних системах (стабілізаційної обробки води) застосовували, в основному, фосфатування неорганічними поліфосфатами якими підкислює H_2SO_4 . Недоліками цих традиційних методів є стабілізація розчинів тільки з низьким рівнем карбонатної жорсткості, схильність поліфосфатів гідролізу, утворення фосфатного шламу, великі витрати

реагентів, можливість інтенсифікації корозійних процесів при порушенні режиму підкислення та ін. Це обумовило пошук нових ефективних реагентів для стабілізаційної обробки води.

Проблема інгібування накипоутворення (стабілізаційної обробки води), незважаючи на деякі відмінності, дуже близька до задач із запобігання солевідкладень у процесі нафтовидобутку (див. розд. 6.2.1). При вирішенні даної проблеми також найперспективнішими реагентами є в даний час комплексони, що містять фосфор. Використання таких комплексонів для стабілізаційної обробки води в оборотних системах ТЕЦ, ГРЕС і АЕС почали наприкінці ХХ сторіччя. Встановлено, що комплексони, які містять фосфор у концентраціях значно менших, ніж стехіометричні, перешкоджають зростанню кристалів CaCO_3 , запобігаючи тим самим утворенню твердої фази накипу. Як інгібітори накипоутворення, отримали розповсюдження сполуки фосфоновмісних груп – етандифосфонова, етантрифосфонова кислоти, амінометиленфосфонати.

Найбільшу ефективність дії при інгібуванні накипоутворення у водозворотних системах охолодження, так само, як і при інгібуванні солевідкладень в нафтовидобутку (див. розд. 6.1), мають комплексони, що містять фосфор – ОЕДФ, НТФ, ДПФ. ОЕДФ запобігає утворенню мінеральних відкладень в трубках конденсаторів турбін при карбонатній жорсткості циркуляційної води до 7,5 ммоль екв/л. Залежно від значення карбонатної жорсткості концентрація інгібітору у воді складає 0,25–2,0 мг/л. Зі збільшенням концентрації ОЕДФ до 5–10 мг/л отриманий позитивний ефект при стабілізаційній обробці артезіанської води з карбонатною жорсткістю 10,4 ммоль екв/л. У розчинах із загальною лужністю 14–16 ммоль екв/л спостерігалось деяке помутніння розчинів, але кристали CaCO_3 не були знайдені.

Ефективність інгібування накипоутворення залежить від концентрації комплексона і рівня карбонатної жорсткості води, що стабілізується. Експериментально встановлено співвідношення між карбонатною жорсткістю і концентрацією ОЕДФ:

Карбонатна						
жорсткість,	ммоль екв/л	3...4	4...5	5...6	6...7	7...8
Потрібна						
концентрація ОЕДФ,	мг/л	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0

При обробці накипоутворюючої води комплексонами, що містять фосфор, лужність її обумовлена, головним чином, гідрокарбонатними іонами, разом з тим в їх присутності можливе сильне пересичення розчинів CO_3^{2-} -іонами, про що свідчить звичайне підвищення рН середовища і виявлення карбонатної лужності.

ОЕДФ у концентраціях, що рекомендуються, не посилює корозійної дії охолоджуючої води на мідні сплави та сталь. На підставі проведених досліджень ОЕДФ запропонована для промислового використання в оборотних системах охолодження ТЕС з градирнями. Упровадження ОЕДФ на великому числі електростанцій дозволило підвищити економічність роботи конденсаторів турбін і знизити споживання води, забезпечити додаткове вироблення електро-енергії.

Основною перевагою ОЕДФ є висока ефективність інгібування накипоутворення при невеликих дозуваннях: в 100–200 разів менших, ніж при використанні H_2SO_4 , в 5–10 разів менших, ніж при фосфатуванні неорганічними фосфатами. Значення карбонатної жорсткості, що допускається, при обробці ОЕДФ дорівнює 10 ммоль екв/л. Це значно вище того, що допускається при використанні поліфосфату. Завдяки цьому скорочується споживання води, зменшується скидання за рахунок підвищення коефіцієнта упарювання.

Використання комплексів, що містять фосфор, дозволяє створювати безстічні системи охолодження. Для забезпечення безнакипного режиму, в даному випадку, потрібне поєднання різних методів обробки, води (пом'якшування, часткове підкислення, остаточна стабілізація інгібіторами накипоутворення). Показано, що неорганічні поліфосфати не можуть успішно застосовуватися в оборотній безпродувочній системі тривалий час при коефіцієнті упарювання $k_y = 10\text{--}20$, оскільки після перебування в системі протягом 100 годин 90% поліфосфату переходить у фосфатний шлам. При використанні ОЕДФ протягом 720 годин втрати кислоти складають всього близько 5 %.

Відзначено, що разом із стабілізаційною обробкою води ОЕДФ і НТФ забезпечують поступове руйнування структури вже наявних карбонатних відкладень; це дозволяє проводити очищення устаткування «на ходу». Дослідження показали, що у присутності фосфонатів відбувається перебудова кристалів CaCO_3 , зростання окремих кристалів призводить до виникнення механічних напружень в шарі накипу, що викликає її розтріскування.

Позитивний досвід застосування ОЕДФ для стабілізаційної обробки води послужив основою для впровадження методу обробки комплексонами на об'єктах різних галузей народного господарства.

Застосування комплексонів для інгібування накипоутворення в замкнутих водозворотних системах дозволяє інтенсифікувати технологічні процеси, поліпшити режим експлуатації та довговічність устаткування, збільшити міжремонтний період роботи, економити паливо і воду і значно зменшити трудовитрати на видалення відкладень. З 1982 р. ведеться обробка ОЕДФ водооборотних циклів на Мінському хімічному заводі, ПО Фергананефтеоргсинтез, Київському автогенному заводі, Вентспільському припортовому заводі тощо.

Застосування комплексонів дає економію на ПО Фергананефтеоргсинтез 132,5 тис. доларів США на рік, на Мінському хімічному заводі \$ 83 тис., на Коммунарському металургійному заводі \$ 40 тис. Метод обробки води ОЕДФ впроваджений на багатьох станціях і компресорних установках в системі транспортування і поставки природного газу із загальним економічним ефектом \$ 1,5 млн.

Дуже перспективна композиція на основі ОЕДФ і відходів виробництва НТФ – діфалон, призначена для стабілізаційної обробки артезіанської води з підвищеним вмістом солей карбонатної жорсткості до 10 ммоль екв/л. Стабільності такої води можна досягти за допомогою ОЕДФ, проте витрата комплексону складає 5 мг/л, що економічно недоцільно. Проте, така ж стабілізація води досягається з використанням діфалона в концентраціях 0,025–0,05 мг/л. Після упарювання обробленої води в два рази жорсткість її (фактична) відповідає розрахунковому значенню (табл. 6.13).

Таблиця 6.13

Результати упарювання* води з карбонатною жорсткістю (Жк), що дорівнює 5 ммоль/л, у присутності діфалів

Концентрація діфалону до упарювання	Жк після упарювання	
	розрахункова	фактична
0	10,2	3,2
0,015	10,2	9,5
0,025	10,5	10,5

* Степінь упарювання 9,6

Це свідчить про відсутність випадання солей жорсткості в об'ємі розчину або на стінках устаткування, тобто стабілізації розчину.

Проведені промислові випробування діфалону як інгібітору накипоутворення на водооборотному циклі з чотирисекційною вентиляційною градирнею. Для підживлення використана артезіанська вода з Жк = 5–5,5 ммоль екв/л. Виявлена висока ефективність композиції, що забезпечує надійну роботу теплообмінного устаткування в безвідмивочному режимі. Разом з композиціями на основі ОЕДФ заслуговує уваги композиція ДПФ-1 (див. розд. 6.1).

У даний час на металургійних підприємствах разом з використанням ОЕДФ і НТФ отримав розповсюдження інгібітор відкладень мінеральних солей (ІВМС) – аміноалкілфосфонові кислоти. ІВМС застосований у системах водяного охолодження, в оборотних циклах водопостачання газоочисток доменних, сталеплавильних, феросплавних і нагрівальних печей, на випарних установках цехів холодного прокату, в системах водяного опалювання металургійних заводів.

Стабілізаційна обробка води за допомогою ІВМС дозволяє практично повністю запобігти утворенню відкладень малорозчинних солей на теплопередаючих поверхнях металургійних виробництв. При цьому відкладення карбонату кальцію практично не спостерігається, швидкість утворення відкладень фосфату кальцію знижується у декілька разів, кристалізація сульфату кальцію відбувається в об'ємі, де розмір кристалів досягає 5–150 мкм, тоді як кристали у звичайних умовах мають значно менший розмір – 0,5–1 мкм, тобто з'являється можливість більше 50 % сульфату кальцію витягувати з розчину фільтруванням.

Обробка води систем водяного охолодження впроваджена на багатьох заводах чорної та кольорової металургії з економічним ефектом \$ 6 млн на рік.

Велике значення в процесі стабілізаційної обробки води має корозія КМ. Численні дослідження, проведені в СНГ і за кордоном, показали, що комплекси, які містять фосфор, (при концентрації > 50 мг/л) та їх комплекси з катіонами металів, особливо з Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{4+} (при концентраціях 1–5 мг/л), проявляють ефект інгібірування корозії.

Висока термічна стійкість дозволяє використовувати цинкфосфонові композиції в охолоджуючих системах, не боячись утворення

фосфатного шламу. Показано, що комплексонати цинку є інгібіторами змішаної дії з переважним гальмуванням катодного процесу, кінетика якого мало залежить від присутності СГ. Механізм захисної дії цинкфосфонатів пояснюється утворенням змішаних труднорозчинних комплексних сполук цинку і заліза з ОЕДФ і частковим осадженням $Zn(OH)_2$ на поверхні металу. Комплексонати цинку інгібірують корозію чорних металів, латуні, алюмінію і його сплавів, надають захисну дію на цинк і оцинковану сталь у воді з високою корозійною активністю. Захисний ефект знижується за наявності у воді заліза і продуктів корозії на поверхні металу.

Інгібітор ІФХАН-Р – композиція на основі цинкового комплексу ОЕДФ – успішно застосовується для захисту від корозії та накипоутворення замкнутої системи охолодження. На Іонавському ПО «Азот» економічний ефект від застосування цього інгібітору складає \$270–330 тис. на рік.

Роботи з інгібуванню солевідкладень в системах гарячого водопостачання виявили ряд переваг цинкового комплексу ОЕДФ, у порівнянні із Na_2SiO_3 , що застосовується, особливо у водах з невисокою лужністю. Так, при лужності 2,5 ммоль екв/л комплексонат цинку проявляє високий ефект, що інгібує, до концентрації SO_4^{2-} 150 мг/л, а Na_2SiO_3 – лише до 25 мг/л. Na_2SiO_3 поступається ефективністю комплексонату цинку і при вмісті у воді СГ-іонів вище 100 мг/л.

ІОМС також проявляє здатність інгібувати корозію, швидкість якої зменшується приблизно на 25 %. Композиція ІВМС із сіллю цинку знижує корозію сталі в 5–10 разів.

Дослідження сумісності комплексонів з біоцидною обробкою показали, що при коефіцієнті упарювання до 10 і щодобовому хлоруванні протягом 1 години ступінь розкладання ОЕДФ не перевищує 3–5 % та її втратами можна нехтувати. НТФ у присутності вільного хлору розкладається в значно більшому ступені, ніж ОЕДФ.

Подальше впровадження інгібіторів на основі комплексонів, що містять фосфор дозволить успішно розв'язати ряд задач енергетичної програми зі створення безстічних систем оборотного водопостачання і енергозберігаючих технологічних процесів з метою економії палива, енергії, водних ресурсів, металу, витрат на ремонтні роботи.

Контрольні запитання до розділу 6.3.

1. Чому хімічне очищення теплоенергетичного устаткування і стабілізаційна обробка води в замкнутах системах охолодження є енергозберігаючими, дають економію паливних і енергетичних ресурсів?
2. Чому атомні і теплові електростанції, підприємства хімічної, нафтохімічної, газової, металургійної та інших галузей промисловості є могутніми споживачами води поверхневих і підземних джерел?
3. Чому використання комплексонів як інгібіторів солевідкладень у замкнутах системах охолодження базоване на унікальній здатності фосфорорганічних комплексонів проявляти ефект субстехіометрії, тобто в мікродозах запобігати утворенню твердої фази в пересичених розчинах малорозчинних солей?
4. Чому обробка води комплексонами дозволяє тривалий час вести експлуатацію водооборотних систем охолодження у безвідмивочному режимі, скорочуючи витрату палива, води, металу, об'єм стічних вод і створюючи тим самим умови для переходу на безстічні водооборотні системи?
5. Чому для відмивання теплообмінного устаткування понад 50 років у теплоенергетиці застосовують комплексони класу поліамінополікарбонових кислот і композицій на їх основі?
6. Чому в процесі взаємодії комплексона з оксидом заліза (III) відбувається збільшення рН?
7. Чому підвищення рН створює несприятливі умови для подальшого скріплення Fe^{III} в комплекс з ЕДТА, оскільки оптимальним для цього процесу є кисле середовище?
8. Чому вплив комплексонів на розчинність оксидів заліза роз'яснюється з позиції електронно-протонного механізму?
9. Чому комплексони, зміщуючи потенціал шару на межі розділу фаз, можуть стимулювати розчинення одних оксидів і уповільнювати розчинення інших, а прискорення процесу розчинення оксиду Fe^{III} зв'язується із зсувом потенціалу реакції $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ у катодну область?
10. Чому при вивченні термічного розкладання ЕДТА, її солей і комплексів у контакті із сталевими поверхнями встановлено, що здатність комплексону до взаємодії з оксидами в процесі

термічного розкладання не знижується, а, навпаки, зростає аж до повного розпаду комплексона?

11. Чому ЕДТА, її натрієві та амонієві солі широко використовуються для розв'язання задач хімічного очищення (відмивання) устаткування?
12. Чому ЕДТА, її натрієві та амонієві солі використовують для перепускного хімічного очищення парогенеруючого устаткування ТЕС і АЕС?
13. Чому ЕДТА, її натрієві та амонієві солі використовують для експлуатаційного очищення від відкладень «на ходу» без зниження потужності в парогенераторах АЕС і в котлах середнього тиску і із зниженням потужності (до 10–30 %) в парових турбінах будь-якого тиску ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$)?
14. Чому ЕДТА, її натрієві та амонієві солі використовують для локального експлуатаційного хімічного очищення прямоточних котлів надкритичних параметрів?
15. Чому чотиризаміщена натрієва сіль ЕДТА використовується для експлуатаційного хімічного очищення парогенераторів атомних криголамів?
16. Чому композиції $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ з органічними кислотами використовують при експлуатаційному хімічному очищенні котлів будь-якого тиску, а також для дезактивації устаткування атомних електростанцій?
17. Чому $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ використовують для обробки води прямоточних котлів надкритичних параметрів?
18. Чому $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ використовують для обробки промивальних вод реакторів з метою підвищення ефективності роботи іонообмінних установок для очищення продувної води від домішок?
19. Чому $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ використовують для консервації парових котлів з метою захисту від корозії при зупинці устаткування?
20. Чому дія мінеральних кислот призводить до повного очищення поверхонь вуглецевих сталей з частковим розчиненням і самого металу, що викликає необхідність проводити надалі пасивацію поверхні?
21. Чому корозія латунних трубок у розчині комплексону незначна, а скріплення кисню в розчині гідразінгідратом зменшує швидкість корозії латуні в 10 разів?

22. Чому для взаємодії ЕДТА та її солей з різними катіонами оптимальні значення рН різні та чому універсальної дії цієї комплексона важко досягти?
23. Чому при одночасній присутності залізооксидних і міднооксидних відкладень очищення також проводиться в два етапи: на першому (рН = 6,5–7,0) віддаляються оксиди міді, на другому етапі (рН = 3,5–4,5) – оксиди заліза?
24. Чому видалення змішаних і карбонатних відкладень композиціями на основі ДПА відбувається приблизно з тією ж швидкістю, як і з композиціями з ЕДТА?
25. Чому для видалення залізооксидних відкладень запропонована композиція ЕДТА з гідразингідратом (рН = 6,5–9,5), для відкладень, що містить мідь – амонійна або гідроксіламінна сіль ЕДТА?
26. Чому для розчину амонійної солі ЕДТА як інгібітор корозії рекомендовані деякі похідні цикло- і діциклогексіламіна (М-1, МСДА)?
27. Чому інгібітори, що вводяться разом з поверхнево-активним і речовинами, дозволяють знизити корозійну активність розчину по відношенню до вуглецевої сталі в 20–50 разів – до $< 1 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ – при концентрації інгібітору 0,05 г/кг, а замість похідних циклогексіламіна можливе використання каптакса?
28. Чому у присутності Cl^- , SO_4^{2-} і кисню ефект цикло- і діциклогексіламіна, що інгібірує, значно знижується, тому необхідною умовою при очищенні є знесолення і деаерації води?
29. Чому матковий розчин характеризується високою реакційною здатністю по відношенню до CaCO_3 , причому навіть при значному насиченні розбавлених маткових розчинів CaCl_2 не відбувається утворення осадів завдяки наявності в розчині HCl ?
30. Чому розчини діфалона з кислотністю 0,25–0,5 моль екв/л відрізняється невисокою корозійною активністю до КМ, особливо до мідь-цинкових сплавів?
31. Чому як інгібітори накипоутворення отримали розповсюдження сполуки, фосфоновмісних груп – етандифосфонова, етантрифосфонова кислоти, амінометилефосфонати?
32. Чому основною перевагою ОЕДФ є висока ефективність інгібування накипоутворення при невеликих дозуваннях: в 100–

- 200 разів менших, ніж при використанні H_2SO_4 , в 5–10 разів менших, ніж при фосфатуванні неорганічними фосфатами?
33. Чому відзначено, що разом із стабілізаційною обробкою води ОЕДФ і НТФ забезпечують поступове руйнування структури вже наявних карбонатних відкладень, і це дозволяє проводити очищення устаткування «на ходу»?
 34. Чому стабілізаційна обробка води за допомогою ІВМС дозволяє практично повністю запобігти утворенню відкладень малорозчинних солей на теплопередаючих поверхнях металургійних виробництв?
 35. Чому роботи з інгібування солевідкладень в системах гарячого водопостачання виявили ряд переваг цинкового комплексу ОЕДФ, у порівнянні із Na_2SiO_3 , що застосовується, особливо у водах з невисокою лужністю?
 36. Чому швидкість утворення відкладень фосфату кальцію знижується у декілька разів?
 37. Чому кристалізація сульфату кальцію відбувається в об'ємі, де розмір кристалів досягає 5–150 мкм, тоді як кристали у звичайних умовах мають значно менший розмір – 0,5–1 мкм, тобто з'являється можливість більше 50 % сульфату кальцію витягувати з розчину фільтруванням?
 38. Чому комплексони, які містять фосфор, (при концентрації > 50 мг/л) та їх комплекси з катіонами металів, особливо з Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{4+} (при концентраціях 1–5 мг/л), проявляють ефект інгібування корозії?
 39. Чому комплексонати цинку є інгібіторами змішаної дії з переважним гальмуванням катодного процесу, кінетика якого мало залежить від присутності Cl^- ?
 40. Чому механізм захисної дії цинкфосфонатів пояснюється утворенням змішаних складнорозчинних комплексних сполук цинку і заліза з ОЕДФ і частковим осадженням $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на поверхні металу?
 41. Чому комплексонати цинку інгібують корозію чорних металів, латуні, алюмінію і його сплавів, надають захисну дію на цинк і оцинковану сталь у воді з високою корозійною активністю?
 42. Чому захисний ефект знижується за наявності у воді заліза і продуктів корозії на поверхні металу?

43. Чому інгібітор ІФХАН-Р – композиція на основі цинкового комплексу ОЕДФ – успішно застосовується для захисту від корозії та накипоутворення замкнутої системи охолодження?
44. Чому роботи з інгібірування солевідкладень в системах гарячого водопостачання виявили ряд переваг цинкового комплексу ОЕДФ, у порівнянні з Na_2SiO_3 , що застосовується, особливо у водах з невисокою лужністю?
45. Чому при лужності 2,5 ммоль екв/л комплексонат цинку проявляє високий ефект, що інгібірує, до концентрації SO_4^{2-} 150 мг/л, а Na_2SiO_3 – лише до 25 мг/л. Na_2SiO_3 поступається ефективністю комплексонату цинку і при вмісті у воді Cl^- – іонів вище 100 мг/л?
46. Чому ІВМС проявляє здатність інгібувати корозію, швидкість якої зменшується приблизно на 25 %, а сама композиція з сіллю цинку знижує корозію сталі в 5–10 разів?
47. Чому дослідження сумісності комплексонів з біоцидною обробкою показали, що при коефіцієнті упарювання до 10 і щодобовому хлоруванні протягом 1 години ступінь розкладання ОЕДФ не перевищує 3–5 %, її втратами можна нехтувати, а НТФ у присутності вільного хлору розкладається у значно більшому ступені, ніж ОЕДФ?

6.4. Застосування комплексонів і комплексонатів металів у сільському господарстві

Хімізація сільськогосподарського виробництва – одна з найважливіших сфер виробничої діяльності людини, яка робить багатобічний вплив на економіку, що інтенсивно розвиваються. Однією з ланок хімізації є збалансоване забезпечення рослин всіма необхідними елементами живлення, гарантуюче отримання високих урожаїв повноцінної за якістю сільськогосподарської продукції.

Особливо важливо при цьому раціональне використання біометалів (мікроелементів), роль яких у розвитку рослин і тварин загальновізнана. До біометалів (метали життя) відносять іони п'яти металів із замкнутими електронними оболонками (іони натрію, калію, магнію, кальцію і цинку), чотирьох – з недобудованою $3d$ – електронною оболонкою (іони марганцю, заліза, кобальту і міді) і

одного, в якого можуть з'являтися електрони на $4d$ – оболонці (молібден).

У даний час для введення в організми рослин і тварин необхідних біометалів з успіхом застосовують їх комплексонати, які володіють рядом корисних властивостей: комплексонати біометалів практично нетоксичні, достатньо розчинні у воді, мають високу стійкість в широкому діапазоні значень рН, адсорбуються ґрунтом і не руйнуються мікроорганізмами, тривалий час утримуються в ґрунтового розчині, добре поєднуються з різними отрутохімікатами.

Можливість модифікації будови комплексонів, а отже, і властивостей утворюваних ними комплексонатів, доступність цих сполук і здійснення їх отримання у виробничих масштабах відкривають широкі перспективи створення і використання комплексонів і комплексонатів металів для хімізації сільського господарства.

За кордоном подібні дослідження проводяться досить широким фронтом, причому число публікацій щорічно зростає, що свідчить про високу результативність робіт, що проводяться. У даний час ряд закордонних фірм («Grace»; «Monsanto Co»; «Shering» та ін.) випускає різні види хелатних мікродобрів.

В Україні перші спроби застосування комплексонів у сільському господарстві (для лікування хлорозу високоцінних культур) були зроблені в 1961 р.

Успіх перших дослідів з комплексонами привернув увагу наукових установ і радгоспів, що дозволило провести комплексні хімічні, фізіологічні і агрохімічні дослідження, в результаті яких були отримані цінні теоретичні та практичні результати.

Створений, вивчений і випробуваний у різних біогеопровінціях країн колишнього СРСР ряд найперспективніших і синтетично доступних препаратів цього класу. Успішне застосування комплексонів і комплексонатів біометалів вимагає обліку ґрунтово-кліматичних умов зон і підзон, виділених на агрохімічній карті країни. Найважливішими властивостями комплексонатів-металів є їх росторегулююча активність, вплив на схожість насіння злакових культур, зростання і підвищення врожайності та якості зернових, зернобобових, деяких круп'яних і технічних культур. Значна роль комплексонатів як антихлорозних препаратів для виноградарства і плодівих культур, а також мікродобрів для культур закритого ґру-

нту (томатів, огірків). Комплексонати кальцію перспективні як препарати для вапнування підзолистих ґрунтів.

Особливої уваги заслуговує застосування комплексонів для модифікації мінеральних добрив, тобто для перекладу мікроелементів, що містяться в добривах у недоступній для рослин формі, в засвоєні біологічно активних комплексонатів.

Тварини для нормального розвитку, так само як і рослини, потребують біометали. Створені та випробувані біологічно активні комплексонати для тваринництва.

Комплексони і комплексонати на їх основі можна віднести до найперспективніших біологічно активних сполук.

6.4.1. Роль біометалів у розвитку рослин і тварин

Роль біометалів у розвитку рослин і тварин дуже велика. Вони доповнюють дію основних елементів добрив (N, P, K).

При недостатньому надходженні в організм рослини біометалів, сільськогосподарські культури дають низький і неповноцінний за якістю урожай. Такі хвороби, як хлороз, бактеріоз льону, серцевинна гнилизна і дуплиста буряка, пробкова плямистість яблук, «хвороба обробки», полягаємість і пустозерність злаків, сіра плямистість вівсу, розеткова хвороба плодових і багато інших захворювань рослин, є наслідком різкого браку біометалів. Біометали містяться в ґрунті як у водорозчинних, так і нерозчинних формах. Вони входять у кристалічні решітки первинних і вторинних мінералів, утворюють комплексні сполуки з органічними речовинами ґрунту, сорбуються на поверхні її колоїдних частинок.

Вміст біометалів у рослині залежить від біологічних особливостей самої рослини і від вмісту в ґрунті рухомих форм цього біометалу. Мідь, цинк, кобальт, марганець, молібден, кальцій, залізо беруть участь в окиснювано-відновних процесах, що відбуваються в організмі рослини і тварини, є складовою ряду найважливіших окиснювальних ферментів, беруть участь у вуглеводному і білковому обміні рослин.

Не менше значення «метали життя» мають для розвитку організму тварин. Відомо, що всі процеси обміну речовин в організмі протікають у вигляді хімічних, біохімічних реакцій. При цьому синтезуються білки, жири, вуглеводи. За їх участю відбувається зрос-

тання і розвиток організму. Швидкість, узгодженість і взаємодія всіх цих процесів залежать від ферментів, в активності яких відіграють важливу роль гормони, вітаміни і мікроелементи, що надходять в організм тварин.

Мікроелементи, особливо такі біометали, як кобальт, мідь, цинк, марганець, беручи участь у створенні або активуючи дію ферментів, вітамінів, гормонів, регулюють обмін речовин і цим визначають всі процеси, що протікають в організмі, – зростання, розвиток, розмноження, продуктивність і якість продукції.

Всі рослинні та тваринні організми потребують постійного поповнення мікроелементами. Проте останні повинні вводитися в живий організм у біологічно реактивній формі, здатній легко транспортуватися і засвоюватися. Застосування в цьому випадку неорганічних солей металу малоефективне. Значно вищі результати очікуються при використанні комплексних сполук металів, найперспективнішими з яких є сполуки з біологічно активними комплексонами, такими, як етилендіамінтетраоцтова (ЕДТА), діетилентриамінпентаоцтова (ДТПА), дігідроксибутилендіамінтетраоцтова (ДБТА), етилендіаміндіантарна (ЕДДЯ), гідроксиетилідендифосфонова (ОЕДФ), нітрілтриметиленфосфонова (НТФ) кислоти.

Комплексо́ни, що містять карбоксилфосфор, утворюють з біометалами (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) комплекси високої стійкості. Фізико-хімічне вивчення процесів комплексоутворення з біометалами і зіставлення з даними біологів і агрохіміків показало, що вплив комплексонів на поведінку біометалів в організмі рослини і тварини симбатно константам стійкості їх комплексів у розчинах, тобто в рослинах не порушуються загальні фізико-хімічні закономірності.

Специфічні властивості різних ґрунтів і складні фізіологічні процеси, що відбуваються в рослині, накладають певний відбиток на дію біологічно активних комплексонатів, тому необхідний їх широкий асортимент для диференційованого застосування залежно від природи рослин і характеру ґрунтів.

6.4.2. Застосування комплексонів і комплексонатів біметалів у рослинництві

Комплексонати металів є цінними мікродобривами, ефективність дії яких значно вища, ніж відповідних неорганічних солей. Цим і визначається перспективність їх застосування в рослинництві. Один з раціональних шляхів використання комплексонатів мікроелементів у рослинництві, разом з позакореневою і підкореневою підгодівлею рослин, полягає у введенні їх до складу мінеральних добрив, що скорочує витрати праці та підвищує агроекономічну ефективність. Особливий інтерес представляє введення до складу мінеральних добрив комплексонів, які взаємодіють з мікроелементами, що перебувають у добриві, підвищуючи їх біологічну активність.

Використання комплексонатів металів як мікродобрива. Комплексонати металів мають позитивний вплив на всхожість насіння, зростання і підвищення врожайності багатьох сільськогосподарських рослин.

Обробка комплексонатами мікроелементів насіння призводить до зміни термінів вегетації, збільшенню урожаю. Дія їх на насіння гречки, вівсу, ячменю, жита прискорює проростання і всхожість насіння цих культур.

Комплексонати металів дуже перспективні при передпосівній обробці насіння із застосуванням плівкоутворюючих препаратів. Останні забезпечують надійне закріплення на насінні протравлювачів, а також мікроелементів і стимуляторів зростання. Не менше значення мають комплексони і комплексонати металів при дражуванні насіння овочевих і кормових коренеплодів. Введення в оболонку драже комплексонатів ОЕДФ і НТО позитивно позначається на врожайності та якості коренеплодів.

Збільшення врожайності багатьох сільськогосподарських культур досягається введенням комплексонатів мікроелементів шляхом підкореневої та некореневої підгодівлі. Найефективнішим є підкореневе внесення препаратів у ґрунт. Дози внесення комплексонатів металів (у перерахунку на вміст металу) залежать як від культури, так і від ґрунтово-кліматичних умов.

Показана більш висока рухливість марганцю, міді до кобальту в комплексонатах, у порівнянні з їх сульфатами на дерново-

підзолистих ґрунтах і на сіроземі, проте відзначено протилежне явище для міді та кобальту у червоноземів констатована дещо більш висока рухливість цинку на всіх ґрунтах у разі внесення хелатів у порівнянні з сульфатами.

Таким чином, внесення комплексонатів металів у ґрунт слід розглядати не тільки як джерело мікроелементів, а й як чинник, що впливає на рухливість мікроелементів ґрунту.

Внесення в ґрунт і обприскування розчинами комплексів мікроелементів з ЕДТА і особливо з ДТПА здійснює позитивний вплив на урожай багатьох культур. Останніми роками все більш широко використовують для внесення в ґрунт комплексів комплексонів – НТО і ОЕДФ.

Біологічні властивості цих комплексонатів визначаються, крім наявності в них мікроелемента також і вмістом в їх молекул атомів фосфору – елемента, необхідного для нормального розвитку рослини.

Особливістю комплексонів, що містять фосфор, є також схильність до утворення як розчинних моноядерних комплексів, так і малорозчинних бі- та поліядерних комплексів металів. Малорозчинні комплексонати представляють певний інтерес: при внесенні в ґрунт вони забезпечують рівноважну концентрацію комплексонату, що дозволяє пролонгувати його дію.

Ключовою проблемою рослинництва є збільшення виробництва зерна. У ряді господарств Білорусі проведено вивчення впливу комплексонатів мікроелементів (Cu, Zn, Fe та ін.) на врожайність вівсу, гречки, озимої пшениці та жита. Встановлено, що врожайність ярових і озимих культур зростає на 8–20 %. Підгодівля комплексонатами цинку, міді, заліза підвищує на 10 % продуктивну кустистість вівса, сприяє збільшенню великого зерна гречки. Підвищується виживаємість рослин і стійкість їх до захворювань, наприклад сніжною цвілью. Некореневе обприскування озимої пшениці комплексонатами призводить до підвищення вмісту клейковини. При підгодівлі рослин бобів комплексами нікелю і заліза з ДТПА збільшується вміст в них мікроелементів.

При вирощуванні рису перспективні комплексонати молібдену та інших мікроелементів з ДТПА, НТФ, ОЕДФ. Вони помітно активізують зростання рослин до фази кушення, підвищують врожайність. Цікаві результати отримані з використання комплексона-

тів мікроелементів при вирощуванні ряду важливих кормових і технічних культур.

Комплекси мікроелементів з ДТПА і НТФ підвищують врожайність і якість бульб картоплі, стримують розповсюдження ряду захворювань цієї культури. Це досягається обробкою бульб перед посадкою 0,001 %-ним розчином комплексонатів і внекорневою підгодівлею рослин 0,2 %-ним розчином.

Комплекси міді, марганцю, цинку, кобальту з ДТПА і НТФ підвищують урожай зеленої маси кукурудзи.

Обробка посівів люцерни розчинами комплексонату Fe з етилендіаміндіантарною кислотою дає збільшення урожаю насіння на 30%, при цьому значно підвищується вміст цукру в нектарі люцерни.

Комплексонати марганцю і заліза з ДТПА як при підкореновій підгодівлі, так і при обприскуванні бавовнику у фазі масового цвітіння збільшують його врожайність, сприятливо впливають на якість бавовняного волокна.

Великий інтерес представляють комплексонати мікроелементів для використання їх у закритому ґрунті. Розвиток культур закритого ґрунту має ряд специфічних особливостей: формування великої надземної маси, слабкий розвиток кореневої системи, тривалий період вегетації, що супроводжується значним споживанням елементів живлення.

Вирощування рослин в цих умовах обумовлює необхідність одночасного внесення в розчиненому стані багатокомпонентних добрив. Застосування у цьому випадку замість неорганічних солей комплексонатів біометалів значно посилює їх біологічну активність, запобігає утворенню осадів фосфатів, що виходять при взаємодії солей металів з фосфорним компонентом добрива і ускладнюють нормальну роботу системи.

З'являється можливість широкого використання торф'яних ґрунтів, для яких характерна мала рухливість біометалів, особливо Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} .

Використання деяких пестицидів і росторегулюючих засобів інших класів сполук (наприклад, хлорхолінхлориду) в технології вирощування овочів у закритому ґрунті призводить як побічна дія до часткового хлорозу листових пластинок і, відповідно, до зниження раннього урожаю. Добавка комплексонатів до розчину хлорхолінхлориду виявилася досить ефективною, розсада була життє-

здатною і не мала ознак хлорозу. Вихід ранньої продукції збільшився на 19–26 %. Введення комплексонатів не знижувало росторегулюючого ефекту препарату і сприяло кращому зав'язуванню плодів.

Заслугує уваги і той факт, що рослини, оброблені росторегулюючим препаратом разом із комплексонатами мікроелементів, мають підвищену стійкість до перепадів температури і водного дефіциту ґрунтів. При температурних режимах вирощування 15–17 і 10–12 °С забезпечується підвищення поживної цінності плодів за рахунок збільшення вмісту аскорбінової кислоти і каротину, поліпшення товарних якостей плодів.

Дослідження показали можливість вирощування томатів із застосуванням названих складів у більш жорсткому температурному режимі – на 3–4 °С нижче за оптимальний, що дозволяє, відповідно, понизити витрати енергії на обігрів.

Використання як мікродобрива нітрилтриметилфосфонатів і гліцинбісметилфосфонатів марганцю і цинку дало позитивні результати при вирощуванні гірчиці і огірків. Дуже перспективні комплексонати мікроелементів при вирощуванні рослин гідропонним методом. Останніми роками гідропонний метод вирощування рослин (овочевих, квіткових та ін.) набуває все більш широкого розповсюдження.

Для забезпечення мінерального живлення рослин в умовах гідропоніки застосовуються різні поживні речовини, включаючи мікроелементи із заліза. Як залізомісткі компоненти застосовують солі сірчаної, хлороводної та лимонної кислот. Неорганічні солі швидко осідають у вигляді фосфатів із поживних розчинів, тому останні доводиться корегувати. Цитрат заліза більш стійкий по відношенню до фосфатів, але і він недовговічний.

Починаючи з 1950 року, як джерело заліза для живлення рослин у водних культурах, а потім і для гідропонної культури почали застосовувати різні хелати заліза, у тому числі комплексонати. Їх ефективність, у першу чергу, визначається стійкістю комплексу, крім того, має значення природа субстрату. Для агресивних твердих субстратів (гравію, гранітної щебілки) із високим вмістом карбонатів кальцію найвідповіднішим джерелом заліза є діетилентриамінпентацетат заліза завдяки його високій стійкості.

Керамзит має меншу агресивність, тому можливо використувати як джерела заліза для гідропоніки з цим субстратом, менш

стійкі хелати заліза, а саме комплекси з ОЕДФ і НТФ. Комплекс етилендіаміндіантарної кислоти менш придатний для вказаної мети.

Широке розповсюдження отримало використання комплексонатів металів для боротьби із захворюваннями рослин, пов'язаними з недоліками мікроелементів. Одним з найважчих і часто зустрічаючихся захворювань рослин є хлороз. Відомі декілька видів хлорозу. Найпоширенішою формою є вапняний – карбонатний хлороз, захворювання, пов'язане з надмірним вмістом вапна у ґрунті. Карбонатний хлороз рослин, головним чином багаторічних, характерний для багатьох районів нашої країни. Осередки виникнення цієї хвороби визначаються ареалом розповсюдження карбонатних ґрунтів і часто приурочені до зон з м'яким кліматом, придатним для вирощування садів, виноградників, цінних технічних культур (олійна троянда, хміль). Найбільше розповсюдження він має в південних районах СНГ (Середня Азія, Поволжя, Молдавія, Грузія, Україна (особливо – Крим), Вірменія) на карбонатних, підзолистих, чорноземних ґрунтах з високим значенням рН і великим вмістом карбонату кальцію і вражає багаторічні культури (плодові дерева, виноградники, олійну троянду, хміль, декоративні та злакові рослини).

Обробка останніми роками щепленої культури винограду у ряді областей призвела до загострення проблеми хлорозу через те, що ті, які були американського походження, стійкі проти філоксери, чутливі до підвищення карбонатності ґрунту.

Хвороба виявляється в ослабленні зеленого забарвлення та пожовтінні листя, зменшенні інтенсивності фотосинтезу, ослабленні зростання, зниженні кількості та якості урожаю. Карбонатний хлороз призводить до падіння продуктивності або навіть загибелі насаджень, тому визначення засобів усунення цього захворювання має велике народногосподарське значення.

У даний час можна визнавати доведеним, що карбонатний хлороз є, перш за все, хворобою залізної недостатності. Особлива роль заліза в живленні рослин на ґрунтах з надмірним вмістом карбонату кальцію пов'язана з двома обставинами.

По-перше, залізо споживається рослинами у значно більших кількостях, ніж інші метали.

По-друге, більшість ґрунтів бідні залізом, яке перебуває у ґрунтовому розчині або адсорбоване в обмінній формі.

У карбонатних ґрунтах це положення посилюється лужною реакцією середовища і присутністю карбонатів

Карбонат кальцію знижує вміст заліза не лише за рахунок підлучення середовища, а й за рахунок посилення його адсорбції, так званим, «активним вапном». Окрім «активного вапна» істотно значення має й інший показник стану карбонатів у ґрунті, характеризуючий ступінь конкурентної здатності кальцію і заліза відносно органічних лігандів. Іони кальцію мають значно слабшу координаційну здатність, порівняно із залізом і, здавалося б, не можуть конкурувати із перехідними металами в процесі комплексоутворення з органічними лігандами. Проте значно більші концентрації кальцію, ніж заліза в карбонатних ґрунтах, можуть призводити до значної взаємодії лігандів із кальцієм. Розрив між рівнем потреби рослини в залізі та надходженням цього біометалу в умовах карбонатних ґрунтів, імовірно, і обумовлює карбонатний хлороз як хворобу залізної недостатності.

Проблема боротьби з хлорозом багато років привертає увагу учених і практиків. Так, вже у середині XIX століття застосовували обприскування наземної маси рослин розбавленими розчинами солей заліза. Проте цей спосіб дає слабку і швидкоплинну дію. Не кращі результати отримані при внесенні у ґрунт неорганічних солей, які містять залізо. Залізо в цих умовах швидко виводиться з розчинної фази внаслідок утворення гідроксиду заліза. Більш ефективним є використання органічних кислот або, що ще ефективніше, комплексоутворюючих сполук.

Скріплення заліза у природний хелат утримує його від осадження фосфатами й іншими сполуками в провідних системах рослини. Через це цілком природним є великий інтерес до можливості застосування синтетичних комплексоутворювачів для захисту заліза та інших металів у вапняних ґрунтах від осадження. Як подібні хеланти випробований ряд органічних кислот – лимонна, аскорбінова, гумінова, винна. Проте застосування їх недостатньо ефективне через малу стійкість утворюваних комплексів, руйнування їх мікроорганізмами ґрунту. Позитивний ефект можливий тільки при створенні високостійких негідролізуючих комплексів.

Створення хелатоутворюючих полідентатних реагентів типу комплексонів відкрило реальну можливість ефективної боротьби із вапняним хлорозом. Перші роботи в цій області присвячені випро-

буванню етилендіамінтетраацетату заліза. Цей комплексонат використовують в даний час у складі різних композицій для лікування хлорозу персикових і грушевих дерев, кукурудзи, для підвищення якості бавовняного волокна. Проте застосування комплексу заліза з етилендіамінтетраацетною кислотою для боротьби з хлорозом рослин ефективно, як правило, тільки на помірно кислих ґрунтах, оскільки цей комплекс недостатньо стабільний у лужному середовищі.

Дослідження взаємодії Fe^{3+} з різними комплексонами дозволило обґрунтовано обрати найстійкіші комплексонати заліза, які практично не піддаються гідролізу і не вступають в обмінні реакції з іонами кальцію, магнію, що знаходяться у ґрунті.

Природно, що найефективнішими діючими хелатостворюючими агентами у боротьбі з хлорозом будуть, перш за все, сполуки, які створюють із залізом комплекси, досить стійкі у лужному середовищі та наділені підвищеною по відношенню до нього специфічністю.

Особливої уваги у цьому відношенні заслуговують комплекси ряду поліетиленполіамінполіоцтових кислот: діетилентріамінпентаоцтова (ДТПА), триетилентетраамінгексаоцтова (ТТГА), тетраетилентетраамінгептаоцтова (ТПГА).

Потенційно восьми-, десяти-, дванадцятидентатний характер названих поліетиленполіамінполіоцтових кислот, відмінних стеричною доступністю координованих груп, забезпечує насичення координаційної місткості практично всіх мікроелементів. Кращі результати отримані з діетилентріамінпентаоцтовою кислотою, здатною утворювати високостійкі моноядерні комплекси, не гідролізуючи аж до високих значень рН. Подальше збільшення дентатності ліганда призводить до утворення бі- і поліядерних комплексів, при цьому стійкість окремої координаційної сфери зменшується, що обумовлює зменшення ефективності дії.

Слід зазначити, що стійкість нормального комплексу ДТПА із залізом (III) більше ніж на 3 порядки вища відповідного значення для ЕДТА і вірогідність гідролізу заліза у разі ДТПА значно менша. Високу стійкість до гідролізу мають також комплекси заліза з триетилентетраамінгексаоцтною кислотою (ТТГА).

Діетилентріамінпентаацетат заліза проявив себе найефективним засобом для запобігання і лікування виноградних насаджень, яблуневих і грушевих дерев, олійної троянди. Використання цього

препарату забезпечує збільшення врожайності цінних культур і приносить значний дохід.

Певний інтерес як антихлорозний препарат представляє комплекс заліза з етилендіаміндіантарною кислотою, випробування якого у ряді господарств Таджикистану свідчать про ефективність його застосування. Цінними препаратами для введення заліза є комплекси на основі комплексонів гідроксиарильного ряду, що містять карбоксил. Так, етилендіамін- N,N' -ді(2-оцтова) кислота – халатон-138 – утворює із залізом високостійкий комплекс, який не руйнується навіть у сильнолужному розчині. Хелат застосовується для лікування хлорозу виноградної лози, персикових дерев, соняшнику, льону. Проте широкому застосуванню комплексону перешкоджає його мала доступність. Дуже перспективна етилендіамін- N,N' -ді(2-гідроксифеніл)- N,N' -діоцтова кислота, комплекс якої із залізом досить стійкий у лужній області.

Для розширення асортименту антихлорозних препаратів в умовах висококарбонатного хлорозонебезпечного ґрунту випробувані комплексонати заліза із комплексонами (ОЕДФ і НТФ). Результати використання комплексонатів у ряді господарств Криму і Таджикистану показали збільшення вмісту хлорофілу в листі майже в 2 рази, що свідчить про поліпшення процесу фотосинтезу і загального обміну речовин виноградного куща. На 1,8–2,0 % зросла цукристість ягід, підвищилася врожайність.

Добрі результати як антихлорозного засобу показав нерозчинний у воді комплексонат заліза з НТФ. Залізо в цій сполуці здатне засвоюватися рослинами з ґрунту, оскільки коренева система виноградної лози може локально створювати значення рН, необхідне для перекладу заліза в засвоєну, транспортувальну форму. В той же час мала розчинність комплексу забезпечує проникнення заліза у систему рослини невеликими порціями (продовжена дія), що має деякі переваги, у порівнянні з короточасним засвоєнням добре розчинних комплексонатів (таких, що змиваються ґрунтовою вологою і дощами).

Існують два методи лікування хлорозу – шляхом введення комплексу заліза в ґрунт (підкоренева підгодівля) і обприскування крон дерев (некоренева підгодівля).

При внесенні комплексонатів заліза в ґрунт можливий небажаний процес витіснення іона заліза з комплексу кальцієм. Будучи

основним елементом карбонатних ґрунтів, кальцій здатний конкурувати із залізом за місце у комплексі. При цьому рівновага складної динамічної системи зсувається в той чи інший бік, залежно від констант стійкості комплексів із залізом і кальцієм та рН середовища. Висока комплексоутворююча здатність і вибірковість відносно заліза стають, у цьому випадку, необхідними умовами ефективності дії комплексону.

Вивчений вміст заліза у розчинному стані при внесенні в різні карбонатні ґрунти комплексу заліза з ДТПА, порівняно із залізним купоросом. Після змішування ґрунтових зразків, що мають високий вміст карбонату кальцію, з розчинами препаратів їх витримували протягом приблизно 1 місяця при постійній вологості 60 %. Доза заліза, внесеного у вигляді залізного купоросу, в 10 разів вища, ніж у вигляді Na_2FeDTPA .

В результаті виявлено, що в карбонатних ґрунтах, які містять FeSO_4 , вже через 2 тижні водорозчинне залізо практично було відсутнє, тоді як внесене у вигляді комплексонату збереглося на 50 %, а через 1 місяць приблизно на 25 %.

Ефективність дії комплексу заліза при підкореновому підживленні може сильно знижуватися в результаті його адсорбції на піщаних і глинистих ґрунтах. Сорбція залежить від ряду чинників: природа комплексу, складу ґрунтів, значення рН ґрунтів: глинисті мінерали надають каталітичну дію на реакцію гідролізу хелатів металів у ґрунтових розчинах. Комплексонати ДТПА меншою мірою сорбуються піщаними вапняними ґрунтами, ніж комплексонати ЕДТА. На глинистих ґрунтах відбувається помітна сорбція комплексу заліза з ДТПА, що дещо знижує його ефективність. Зниженню ефективності підкоренової підгодівлі сприяє вимивання комплексу з ґрунту, тому перспективним є використання нерозчинних комплексонатів заліза, а також твердих носіїв, таких, як силікагель, піритові огарки, фосфорна мука. Внесення в ґрунт нерозчинних хелатів заліза і комплексів на носіях може дозувати надходження заліза в рослини.

Підкоренева підгодівля комплексонатами вимагає додаткових витрат, але якщо враховувати, що тривалість післядії цього прийому складає не менше 3 років, то економічність його застосування виявляється цілком виправданою і приносить значний дохід.

При використанні комплексонатів для некореневої підгодівлі на перший план виступають інші чинники, ніж при внесенні комплексонатів у ґрунт. У даному випадку необхідно враховувати конкурентні реакції комплексонатів в рослині. Реакції комплексоутворення мікроелементів рослин з амінокислотами, а також реакції їх осадження з аніонами (HPO_4^{3-} , HCO_3^{3-} та ін.) істотно впливають на процеси комплексоутворення з низькомолекулярними амінополіоцетними кислотами, що вводяться ззовні. При некореневій обробці рослин разом із стійкими комплексами заліза (з діетилентриамінпентаоцтової, поліетиленполіамінполіоцтовими кислотами та ін.) ефективними виявляються і менш стійкі сполуки, наприклад, комплекс з етилендіаміндіантарною кислотою.

Для обприскування рослин дуже перспективними є композиції на основі комплексонів. Складні системи поліетиленполіамінполіоцтових кислот із добавками інших комплексоутворюючих реагентів переводять залізо в активну форму, здатну легко засвоюватися рослиною. Подібна властивість композицій обумовлена утворенням стійких водорозчинних простих і змішаних хелатів, а також складних асоціатів, різних за складом і міцністю, що є передумовою до створення вибіркових, ефективних і економічно вигідних антихлорозних препаратів.

Практичний інтерес представляє можливість одночасного застосування при обприскуванні рослин комплексних сполук заліза з отрутохімікатами, останні при цьому не втрачають токсичності. Дія ж антихлорозних препаратів від поєднання, наприклад, з фербамом або цінебом навіть поліпшується. Дуже цінною властивістю комплексонатів є те, що вони стійкі проти мікробіологічної дії.

На підставі багаторічних дослідів розроблені способи і норми використання комплексонатів заліза для лікування дерев і чагарників від захворювання хлорозом, складені відповідні рекомендації для практичного застосування.

Вивчення проникнення заліза, що входить до складу комплексонату, через кореневу систему і через листя в рослини, здійснене за допомогою радіоактивного ізотопу ^{59}Fe на яблунях п'ятирічного віку, вирощених у вегетаційних судинах. Радіоактивне залізо вносили в ґрунт або наносили на листя у вигляді розчинів $^{59}\text{FeCl}_3$ або комплексоната ^{59}Fe з ДТПА. На 2, 3, 5 і 8-у добу аналізували золу з листя і гілок приросту поточного року. Виявлено, що при внесенні в

грунт комплексонату радіоактивність в рослині інтенсивно збільшується протягом 5 діб, потім швидкість надходження заліза знижується. При внесенні $^{59}\text{FeCl}_3$ надходження заліза в листя йде на більш низькому рівні, темп його зменшується вже на 3-ю добу.

При обробці листя розчинами хлориду заліза (III) і комплексоната, мічених ^{59}Fe , в перші 3 доби йде посилений відтік заліза з листя і перекачування у флоему, причому цей процес протікає активніше у разі застосування комплексоната.

За допомогою спектрофотометрії встановлено, що при підкореневій підгодівлі гороху комплекс заліза з ДТПА потрапляє через кореневу систему в стебло гороху без зміни. Протягом 48 годин з просуванням по рослині залізо витісняється з комплексу або іншими елементами, що перебувають в рослині (Cu, Zn тощо), або в результаті дії УФ-променів.

Поліпшення живлення залізом через кореневу систему або через листя виявляється, перш за все, у підвищенні вмісту хлорофілу і позеленінні листя. Наслідком цього є посилення фотосинтезу, поліпшення загального стану рослин за рахунок інтенсивнішої асиміляції CO_2 і нормалізації процесів метаболізму, збільшення приросту гілок і площі листя, числа повноцінних гілок, підвищення родючості зимуючих бруньок.

Найважливішим результатом застосування комплексоната заліза є підвищення урожаю плодів і ягід у рослин з явно вираженими ознаками хлорозу на ґрунтах із вмістом карбонату кальцію 30–35 %.

Застосування комплексонатів заліза не тільки ліквідує хлороз, а й збільшує врожайність плодових дерев і виноградників, що дозволяє одержувати щорічно додатковий урожай порід соняшнику і винограду. Післядія досягає 3–4 років і дає значний економічний ефект.

Щоб зрозуміти значущість робіт з боротьби із хлорозом, достатньо вказати, що 30 % площ, що використовуються у сільському господарстві світу, займають карбонатні ґрунти, на яких спостерігається захворювання хлорозом. Збитки, що наносяться хлорозом сільському господарству через різке зниження врожайності та необхідність вирубувати багато загиблих виноградників і садів, обчислюється величезними сумами. Зараз, завдяки створенню комплексонатів заліза, проблема боротьби з хлорозом в СНГ практично вирішена.

Слід зазначити, що специфічні властивості різних ґрунтів і складні фізіологічні процеси, що відбуваються в рослині, накладають помітний відбиток на дію комплексонатів. Через це важко припустити можливість створення універсального засобу боротьби з хлорозом різних рослин на різноманітних ґрунтах. Найвірнішим шляхом подолання хлорозу є створення широкого асортименту хелатів металів для диференційованого їх застосування, залежно від природи рослин і характеру ґрунту.

Заслуговує уваги застосування комплексонатів кальцію для вапнування підзолистих ґрунтів. Рішення проблеми використання підзолистих ґрунтів нерозривно пов'язано з необхідністю їх ефективного вапнування. Зазвичай, препарати, що підвищують ефективність вапнування, застосовують мінеральні солі кальцію, зокрема карбонат і нітрат. Ці ж солі є джерелами кальцію для підгодівлі рослин при недоліку його на кислих ґрунтах і солонцях.

Як показали проведені випробування, іон кальцію з комплексу з ДТПА складу Ca_5dtpa_2 легше потрапляє у ґрунтовий комплекс, ніж з карбонату і нітрату кальцію. Так, при внесенні в ґрунт комплексоната кальцію вміст в підзолистих ґрунтах обмінного Ca^{2+} збільшується в 2,5–3 рази, у порівнянні з внесенням нітрату кальцію. При цьому спостерігається інтенсивніше поглинання Ca^{2+} з комплексоната кореневою системою рослин. Таким чином, будова молекули комплексона і відповідного комплексоната металу на його основі створює істотний вплив на їх властивості (стійкість комплексу, його розчинність, схильність до процесів сорбції тощо), і тим самим, на біологічну активність і ефективність використання в сільському господарстві. У свою чергу, значну роль відіграє вид сільськогосподарської культури, а також тип ґрунту і вміст в ній мікроелементів.

Рациональне використання біологічно активних комплексонатів мікроелементів в рослинництві нерозривно пов'язано з детальним вивченням специфіки різних біогеопровінцій. Перед фахівцями в області створення і застосування біологічно активних препаратів виникає складна проблема підбору комплексонатів мікроелементів з урахуванням дефіциту мікроелементів, типів ґрунтів і видів рослин.

6.4.3. Використання комплексонів як модифікаторів макродобрив

Разом із застосуванням комплексонатів металів як мікродобрива дуже доцільно використовувати мікроелементи, що перебувають у ґрунті в неприступній для рослин формі шляхом перекладу їх у біологічно-активні комплекси. Це може бути здійснено додаванням у ґрунт комплексонів і утворенням комплексонатів безпосередньо в ґрунті.

Ще більше значення в цьому відношенні представляє використання біометалів, що містяться у вигляді неорганічних солей в мінеральних добривах. Переклад їх під дією комплексонів у відповідні біологічно активні форми комплексонатів дуже перспективний і економічно обґрунтований. Вміст біометалів в туках залежить від багатьох чинників: джерела сировини, технології переробки та ін. Проте в рухомій формі міститься не більше 50 % біометалів від загального їх змісту. Властивість комплексонів утворювати з металами, і зокрема з життєво важливими для рослин елементами, високостійкі розчинні у воді комплексні сполуки є передумовою використання їх як модифікаторів мінеральних добрив. З цією метою запропоновано обробляти ґрунт механічною сумішшю різних мінеральних добрив і комплексонів, використовувати гранульовані добрива, опудрені комплексонами. Більш перспективним є введення комплексонів у мінеральні добрива на одній з технологічних стадій їх отримання.

Як модифікатор добрив особливий інтерес представляє ОЕДФ, здатна утворювати високостійкі комплекси з великим числом катіонів у широкому інтервалі значень рН. За допомогою цього комплексону здійснено модифікацію найпоширеніших добрив: нітроаммофоскі, суперфосфату (простого і подвійного), карбаміду, рідкого комплексного добрива на основі ортофосфорної кислоти марки «8 : 24 : 0».

Добавка ОЕДФ створює позитивний вплив на фізико-механічні властивості твердих добрив – міцність, сипучість, гранулометричний склад, злежуваність. Так, для модифікованого суперфосфату і кальцієвої селітри ефективність тієї, що злежується, зменшується в 2–3 рази. Електронно-мікроскопічне дослідження показало, що модифікована кальцієва селітра має досконалішу структуру з підвищеною густиною упаковки кристалів в гранулах.

Додавання ОЕДФ в процесі отримання подвійного суперфосфату дозволяє скоротити питому витрату фосфорної кислоти, зменшує тривалість конверсії та сприяє отриманню більших і однорідних кристалів безводного монокальційфосфату, завдяки чому злежування продукту зменшується.

Певний інтерес представляє модифікація рідких комплексних добрив (РКУ), висока економічна ефективність яких широко відома. Значним недоліком вироблюваних РКУ є їх нестійкість при зберіганні, що пов'язано із випаданням в осад солей металів, які є у початковій сировині. Через це обмежується застосування як початкової сировини для виробництва РКУ екстракції фосфорної кислоти, що містить значні домішки металів.

З метою усунення вказаних недоліків РКУ і підвищення біологічної активності присутніх в ньому біометалів здійснена модифікація рідких добрив комплексонами, дія яких полягає у скріпленні іонів металів в добре засвоювані рослинами стійкі комплекси. Крім того, ОЕДФ і деякі інші комплексони, що містять фосфор, інгібують процес кристалізації малорозчинних солей (див. розд. 6.1), що дозволяє стабілізувати розчини рідких добрив при зберіганні.

Агрохімічні випробування нітроамофоски, кальцієвої селітри, суперфосфату, карбаміду, модифікованого за допомогою ОЕДФ, показали збільшення виживання рослин (ячмінь, озиме жито, пшениця, овес, гречка), числа продуктивних стебел колосових культур на одиниці площі посіву.

Застосування модифікованих добрив покращує технологічні властивості зерна: маса 1000 зерен вище, ніж у контрольній партії. Підвищується стійкість рослини (ячменю) до вилягання і до несприятливих погодних чинників; зокрема, експеримент на гречці показав, високу виживаність рослин в умовах заморозків (до -5°C). Спостерігається надбавка врожайності ряду цінних культур: озимої та ярової пшениці, ячменю, проса, вівса, гречки, кукурудзи, льнонасіння.

Модифіковані добрива дуже ефективні у тепличному вирощуванні овочів. При використанні кальцієвої селітри, модифікованої ОЕДФ, огірки в розвитку випереджали культуру контрольного варіанту; рослини були вищими, мали велике листя, а через місяць – більше бічних паростків і плодів на них, тобто урожай на дослідних зразках формувався на головному і бічних паростках, тоді як на контролі – в основному на головному стеблі: врожайність огірків зростала на

1–2 кг/м² щомісячно. Таким чином, введення комплексонів у мінеральні добрива збільшує біологічну активність останніх, сприяючи тим самим підвищенню врожайності сільськогосподарських культур. Перспективність цього напрямку обумовлюється також можливістю використовувати як добавки не індивідуальні комплексони, а реакційні і маткові розчини їх виробництва, а замість дефіцитних металів – мікроелементах, що перебувають в ґрунті та добривах.

6.4.4. Застосування комплексонатів біометалів у тваринництві

Комплексонати біометалів проявляють значну біологічну активність при введенні в організм тварин. Вони успішно компенсують недолік того або іншого елемента, виліковуючи пов'язані з цим захворювання і збільшуючи м'ясовіддачу. Так, як джерело заліза для гемоглобіну запропонований комплексонат Fe з ЕДТА. Ще більший ефект має діетилентриамінпентаацетат заліза (фероанемін), що широко застосовується при лікуванні анемії нирок. Це специфічне захворювання хутрових звірів не виліковується пероральним прийомом неорганічних препаратів заліза, таких, як FeSO₄, FeCl₃, Fe(OH)₃, оскільки останні хімічно активно зв'язуються оксидом триметиламіна, що міститься в кормі (сира риба).

Все ширше практикується введення в раціон різних сільськогосподарських тваринних добавок, що є джерелом макро- і мікроелементів, вітамінів й інших біоактивних сполук. Ці добавки, що у все більшому об'ємі застосовуються як засоби цілеспрямованої дії на метаболічні процеси в організмі, є необхідною умовою забезпечення високої продуктивності тварин, сприяють зниженню витрати кормів.

Неорганічні солі мікроелементів, що вводяться до складу комбікормів, легко злежуються, погано дозуються, можуть взаємодіяти з іншими компонентами суміші, зокрема з синтетичними вітамінами, що додаються в корми. Комплексонати мікроелементів не мають цих недоліків.

Успішно застосовуються комплексонати Fe для підгодівлі поросят, що перебувають на штучному вигодовуванні. Введення мікроелементів у раціон курей-несучок підвищує вміст цих елементів в яйцях, збільшує продуктивність і поживну цінність яйця; Zn і Mn у формі комплексних сполук з ДТПА засвоюються організмом курчат

і позитивно впливають на їх зростання і фізіологічний стан. Підго-дівля курей комплексом Са з ЕДТА в період кладки яєць призво-дить до зміцнення яєчної шкаралупи. Ін'єкції комплексу Са з ЕДТА позитивно впливають на лактацію корів.

Представляють інтерес роботи щодо застосування комплек-сонатів Са і Mg для розбавлення, тривалого зберігання і перевезен-ня в глибоко замороженому стані сперми найцінніших племінних виробників. Вказані комплексонати дозволяють регулювати в клі-тинах концентрації лужноземельних і важких металів, що відігра-ють важливу роль в їх фізіологічних функціях. Кальцій і магній не-обхідні для збереження біологічної повноцінності сперми сільсько-господарських тварин.

Важкі метали, такі, як цинк і мідь, також необхідні для життєді-яльності сперми. Цинк є одним з постійних компонентів плазми спер-ми, але введення в середовище для розбавлення сперми важких мета-лів у вигляді іонів неможливе, оскільки ці іони посилюють окислюва-льно-відновні процеси, що призводять до накопичення токсичних пе-роксидів. ЕДТА утворює нетоксичні комплекси з цими елементами, які можуть бути застосовані як компоненти середовищ для сперми.

Виробничі досліді із запліднення корів спермою, розбавле-ною та замороженою в розчинах етилендіамінтетраацетатів кальцію і магнію, показали їх високу ефективність.

Використання комплексонатів дає можливість вводити до складу середовищ для розбавлення сперми необхідні метали, під-вищуючи тим самим біологічну повноцінність сперми. В результаті створені нові ефективні середовища для розбавлення, тривалого зберігання і транспортування в глибоко замороженому стані сперми цінних тваринних порід.

Використання комплексонатів металів у тваринництві є дуже перспективним напрямом хімізації сільського господарства.

6.5. Застосування комплексонів у харчовій промисловості

Збільшення термінів зберігання харчової сировини і продук-тів харчування з метою скорочення втрат є важливою задачею на-родного господарства. Псування при зберіганні харчових продуктів

– масла і маргарину, молока, м'яса і риби, соків і вин – пов'язане, значною мірою, з процесами їх окиснення. Останні каталізують іони важких металів і, в першу чергу, заліза (III). Комплексони завдяки здатності зв'язувати іони-каталізatori процесів окиснення з утворенням каталітично неактивних комплексів дуже перспективні для попередження окиснення різних субстратів, у тому числі і харчових продуктів.

Стабілізація харчових продуктів із застосуванням комплексонів може здійснюватися за трьома основними принципами.

Перший шлях полягає у введенні комплексонів в продукт, при цьому іони-каталізatori зв'язуються у каталітично неактивні водорозчинні стійкі комплексонати. У цьому варіанті комплексонат залишається у фазі продукту. Прикладом подібного шляху стабілізації є додавання ЕДТА та її динатрієвої солі, а також інших комплексонів, створюючих розчинні комплекси з іонами-каталізаторами, у різні харчові продукти – м'ясо, рибопродукти, жири, соки, вина. Біметали, що містяться в рибопродуктах, залізо і мідь, каталізують процес деструкції ліпідів, що спричиняє псування рибопродуктів при зберіганні. Комплекси інгібують цей процес, причому найбільшу ефективність проявляє ОЕДФ. В модельних дослідах із риб'ячим жиром, термостатованим при 50 °С протягом 48 годин, показано, що додавання ОЕДФ у концентраціях 0,0015 % гальмує накопичення пероксидних сполук. Більш вираженим антиокиснюваним ефектом ОЕДФ виявився у разі ініціації окиснення міддю жиру риби тріски. В лабораторних дослідах на фаршах і філе скумбрії, які зберігалися протягом 1 місяця при 3 ± 2 °С, накопичення первинних і вторинних продуктів окиснення у зразках, оброблюваних ОЕДФ, знизилося приблизно в 1,8–2 рази. Цей ефект виявився вищим, ніж при використанні ЕДТА і аскорбінової кислоти. Одночасне використання ЕДТА і аскорбінової кислоти надає синергетичний ефект. Велике значення має стабілізація жирів, в окисленні яких також велику роль відіграють мікродомішки іонів металів, що каталізують реакції окиснення неграничних сполук. Випробування ряду комплексонів як стабілізаторів вершкового масла щодо окиснення киснем повітря показало, що вони уповільнюють цей процес. Кращі результати отримані у разі ОЕДФ. Так, значення пероксидного числа, що характеризує ступінь псування масла, у присутності ОЕДФ складає через 17 годин зберігання при 90 °С 0,036 од., через

63 годин – 0,072, тоді як якість нестабілізованого продукту характеризується, відповідно, числами 0,068 і 0,55 од. (пероксидне число початкового продукту дорівнює 0,011 од.). Запропоновано використовувати ЕДТА та інші комплекси, що містять карбоксили, для стабілізації майонезу, для збільшення термінів зберігання різних консервів, для збереження забарвлення консервованих фруктів та іншої мети. ЕДТА, створюючи високостійкі водорозчинні комплекси із залізом (III) та іншими іонами металів, використана і для стабілізації вина, але, хоча токсичність ЕДТА невисока, вміст її в соках і вині малоприйнятний.

Перспективним є інший шлях стабілізації харчових продуктів використання комплексів, створюючих із залізом (III) та іншими іонами-каталізаторами окиснення харчових продуктів нерозчинні у воді стійкі комплексні сполуки, що видаляються згодом з харчового продукту. До таких сполук відносяться комплекси, що містять фосфор – нітрлотриметилфосфонові (НТФ), етилендіамінтетраметилфосфонові (ЕДТФ), діетилентриамінпентаметилфосфонові (ДТПФ), гідроксіетилдендифосфонові (ОЕДФ) кислоти.

Здатність заліза до утворення стійких, нерозчинних комплексів сполук із фосфорилітованими комплексами дозволяє усунути негативний вплив вказаного катіона у ряді технологічних процесів, зокрема при виготовленні вин. Підвищений вміст катіонів металів, в основному заліза, є, як відомо, причиною помутніння вин і коньяків. Як деметалізатори вина раніше використовували гексаціанферат(II) калію (РКС), а також фітин і ряд іонообмінників.

Деметалізація вин за допомогою гексаціанферату(II) калію має ряд недоліків: складність встановлення необхідної кількості солі перед обробкою, оскільки склад осаду багато у чому залежить від форми заліза у винах; можливість виділення в окремих випадках високотоксичної ціановодної кислоти; складність утилізації одержуваних осадів і необхідність їх знищення; багаторазова обробка за наявності значних кількостей заліза (понад 40 мг/л), що викликає певні ускладнення у виробництві; неповне виведення заліза, внаслідок чого зберігається небезпека утворення помутнінь у винах. Комплекси, що містять фосфор, не викликають вказаних труднощів. Найбільш перспективним деметалізатором є тринатрієва сіль НТФ. Цей комплекс видаляє необхідну кількість заліза з вин за один прийом незалежно від його початкового вмісту, він нетоксичний і не

утворює токсичних речовин при утилізації осадів. Щільний осад комплексонату заліза, що утворюється, легко відділяється фільтрацією, він складається, в основному, з комплексу нітрилтриметиленфосфонату заліза і є цінним продуктом для використання у сільському господарстві як антихлорозний засіб і стимулятор зростання сільськогосподарських рослин. Результати досліджень і широкі промислові випробування показали високу ефективність тринатрієвої солі НТФ, що дозволило рекомендувати її для впровадження у виробництво. Розроблена технологічна інструкція із застосування тринатрієвої солі НТФ на підприємствах галузі.

Третій шлях стабілізації харчових продуктів з використанням комплексонів полягає у спеціальній обробці целюлозно-паперових тарно-пакувальних матеріалів. Обробка тарного матеріалу комплексономатом міді з ОЕДФ додає тарі протимікробних властивостей. Значно збільшується біостійкість, зокрема, по відношенню до культури *Penicillium*, досягається стерильність відносно культур *Aspergillus niger* і *Mucor*.

Останніми роками у харчовій промисловості як пакувальний папір для тривалого зберігання вершкового масла, маргарину, замість дорогих і дефіцитних матеріалів (пергаменту, кашированого паперу), використовують низькоякісний пакувальний папір, оброблений речовинами, які містять полісілоксан. Така обробка додає паперу жиронепроникності, знижує адгезію до жиру, зменшує ступінь набухання у воді і жирі, збільшує її міцність.

Проте при дослідженні товарної якості жирового продукту, що зберігається у модифікованій упаковці, у ряді випадків спостерігали втрату свіжості продукту більшою мірою, ніж при використанні для упаковки кашированої фольги або пергаменту. Втрата свіжості (зростання кислотного і пероксидного числа) пояснюється інтенсивним протіканням процесу окиснення жирового продукту в поверхневому шарі, контактуючому з пакувальним матеріалом.

З метою стабілізації харчових продуктів при зберіганні у складі полісілоксанів, призначені для обробки пакувальних паперів, вводили комплекси ЕДТА, ДТПА, ОЕДФ, НТФ, ДПФ. Роль комплексонів полягає у скріпленні іонів перехідних металів, зокрема, міді, з каталізаторами окиснення, у неактивні комплексонати.

Кращі результати отримані у разі застосування ДТПА і ДПФ. Введення їх у склад на основі полісілоксанів у кількості 0,01 %

(мас.) знижує інтенсивність окиснення: так, протягом 27 діб органолептичні характеристики маргарину залишаються такими ж, як при зберіганні у фользі; протягом 37 діб – як при зберіганні у пергаменті. Протягом всього зберігання пероксидне число маргарину залишається значно меншим, ніж за відсутності комплексону, проте дещо більшим, ніж при зберіганні в пергаменті: через 27 діб – 0,14 (для пергаменту – 0,13); через 34 доби – 0,17 (для пергаменту – 0,15).

Слід зазначити, що введення комплексонів у речовини на основі полісилоксанів для обробки пакувального паперу покращує його фізико-механічні властивості: зменшується набухання у воді та маргарині, зменшується адгезія до маргарину (тобто втрати жирового продукту за рахунок приліпання до упаковки), збільшується міцність на розрив у мокрому стані. Це пов'язано, ймовірно, з тим, що комплексони сприяють закріпленню полісилоксану на матеріалі.

Стабілізуючий ефект відзначений також при обробці поверхні плодів, у тому числі яблук, розбавленими (0,1 %-ми) розчинами комплексонів, що містять фосфор, і комплексонатів металів. При цьому підвищується вихід високосортної продукції після зберігання, знижується ступінь захворювання яблук бурю плямистістю, що запобігає захворюванню гнилизною.

Таким чином, комплексони дуже перспективні для стабілізації харчових продуктів при зберіганні.

6.6. Застосування комплексонів у медицині

Успіхи хімії координаційних сполук відкривають широкі перспективи для створення нових методів лікування та діагностики різного типу захворювань. Важливе місце у розробці лікарських і діагностичних засобів на основі хелатів займають комплексони. Ефективність терапевтичних препаратів на їх основі обумовлюється роллю, яку відіграють в організмі «метали життя» (Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo).

Багато захворювань тісним чином пов'язано із формою хімічного стану металу та зі зміною його концентрації в організмі людини. Так, при захворюванні Ходжкина концентрація іонів міді в сироватці крові зростає в 5 разів, у порівнянні із вмістом цього елеме-

нта у здоровому організмі. При лейкемії у декілька разів падає концентрація цезію, при анемії порушується рівноважний стан іонів заліза і міді. Підвищений вміст цинку, заліза і кобальту знайдений в ДНК і РНК при саркомі М-1 тощо. Завдяки здатності селективно зв'язувати катіони у стійкі водорозчинні комплекси малої токсичності комплексони дозволяють компенсувати пов'язані з виникненням того або іншого захворювання зміни стану або кількості біологічно активних сполук металу.

Перш ніж приступити до викладу основних результатів застосування комплексонів у медицині, необхідно стисло охарактеризувати ряд таких суто специфічних властивостей комплексонатів, як здатність брати на себе функції біокаталізаторів, проникати крізь клітинні мембрани, піддаватися метаболізму, розчинятися в ліпідах тощо.

За функціональною роллю в організмі біокомплекси металів, у першому наближенні, можуть бути класифіковані як транспортні речовини, акумулятори, активатори інертних молекул і біокаталізатори. Комплексони і утворювані ними комплексонати можуть руйнувати комплекси біолігандів із катіонами, добудовувати їх з утворенням змішаних лігандних комплексних сполук, а також, в окремих випадках, самостійно виконувати функції, властиві біокомплексам природного походження. Так, в природі добре відомі ліганди-сідерохроми, виконуючі транспортні функції при перенесенні іонів заліза із зовнішнього середовища всередину клітини. Виявилося, що подібні транспортні функції можуть успішно виконувати комплексони, зокрема ЕДТА, ДТПА, ОЕДФ. Іншою цікавою властивістю комплексонів є їх здатність імітувати функції деяких ферментів. Зокрема, система, що включає залізо (II), пероксид водню і двоелектронний відновник, наприклад, аскорбінову кислоту, моделює дію пероксидази. Показано, що комплекси міді (II) з похідними антранілової кислоти, наприклад 2,4-ді(о-карбоксифеніламіно)пірімідіном, є низькомолекулярними функціонуючими моделями аскорбатоксидази. Каталізна активність була знайдена у комплексів ОЕДФ з перехідними металами.

Механізм взаємодії комплексонів з катіонами у багатокомпонентних біологічних системах надзвичайно складний.

Відповідно, показання до застосування того або іншого ліганда повинні співвідноситися зі всім різноманіттям рівноваг, в яких він бере участь, потрапляючи в організм.

Прогнозувати ефективність дії комплексонів на основі модельних дослідів досить складно. Важливою умовою витягання металу з біокомплексу є утворення хелату із співвідношенням метал : ліганд, яке дорівнює 1 : 1, що зазвичай досягається застосуванням лігандів з числом донорних атомів, достатнім для задоволення координаційних вимог катіона. Орієнтовним показником придатності комплексона є значення *KML*. Проте ця характеристика лише дуже приблизно відповідає дійсній поведінці *in vivo* катіона і ліганда. Наприклад, *in vivo* ЕДТА не утворює якихось значних кількостей комплексу $[\text{Hg}(\text{gedta})]^{2-}$, незважаючи на високе значення $K_{[\text{Hg}(\text{gedta})]^{2-}} (10^{22})$, унаслідок протікання реакцій між альбуміном плазми з Hg^{2+} , а H^+ і Ca^{2+} з ЕДТА.

Більш надійним представляється використання умовних констант, що враховують фізіологічні умови. За наявності необхідної інформації про константи стійкості індивідуальних сполук, присутніх у даній системі, можна за допомогою ЕОМ оцінити напрям реакцій, що відбуваються в організмі. Так, застосування комп'ютерних розрахунків рівноваги в розчині, що містить одночасно іони міді(II), цинку(II) і 22 амінокислоти, присутні в плазмі крові, показало, що при $\text{pH} = 7,4$ мідь і цинк утворюють змішаний комплекс із гістидіном і цистеїном. Таким чином, при прогнозуванні результату введення у таку систему молекули комплексону необхідно враховувати як конкуруючі реакції не тільки утворення біометалами комплексів з амінокислотами, а й змішаних лігандних сполук.

Бажаною умовою при підборі комплексону, що призначається для введення в організм, є максимально низька комплексоутворююча здатність по відношенню до кальцію – основі кісткових тканин.

Незважаючи на складність рівноваги у біологічних системах, введення хелатів, що утворюють сполуки, дозволяє досить ефективно регулювати концентрацію металів в різних органах, повертати їх в необхідну організму форму, транспортувати лікарські засоби до осередку хвороби, усувати токсичну дію катіонів, а також деяких інших речовин. За застосуванням в медичній практиці і ефектом

комплексони, що надаються, можуть бути класифіковані таким чином:

- 1) антидоти;
- 2) регулятори мінерального обміну;
- 3) бактерицидні й противірусні препарати;
- 4) засоби, що застосовуються при онкологічних захворюваннях;
- 5) Протиалергійні речовини;
- 6) діагностичні препарати.

Як основа для цих препаратів використовуються поліамінополікарбоніві, поліамінополіфосфонові, дифосфонові кислоти, їх натрієві, калієві солі та їх комплексонати.

6.6.1. Комплексони-антидоти, які застосовують при отруєннях токсичними і радіоактивними металами

Однією з найширших і досить вивчених областей застосування комплексонів у медицині є виведення з організму інкорпорованих токсичних або радіоактивних металів, особливо коли утворюються водорозчинні неметаболізовані хелати.

Введення в організм навіть невеликого надлишку токсичних металів призводить до порушення нормальних функцій різних органів, оскільки природне виведення їх з організму відбувається поволі. Шкідливим виявляється надлишок навіть тих металів, які беруть участь у нормальному метаболічному процесі. Видалення цього надлишку є серйозною медичною проблемою, оскільки дія зв'язуючих агентів повинна бути достатньо специфічною, що не зачіпає перебіг інших природних процесів в організмі. Ролі хелатуючих агентів у фармацевтичній хімії в лікуванні отруєння металами присвячена велика кількість публікацій, у тому числі огляди і монографії [68].

Як антидоти найбільшого розповсюдження отримали ЕДТА та їх солі, зокрема тетацін $\text{Na}_2\text{Ca}_{\text{edta}}$. З часу першого використання тетаціну при свинцевій інтоксикації (1952 р.) цей комплексонат знайшов широке застосування у клініці свинцевих отруєнь і як протитрута при отруєнні іншими металами. Подальші дослідження показали ефективність й інших препаратів на основі поліамінополіоцетних кислот для виведення з організму свинцю, кадмію, міді,

марганцю, кобальту, заліза; застосування комплексонів, що містять фосфор, також виявилось ефективним для лікування гострої та хронічної інтоксикації металами. Результатом цих досліджень стало створення ряду нових лікувальних препаратів: тринатрієвої солі діетилентріамінпентаацетата кальцію (пентацін), динатрієвої солі етилендіаміндіізопропілфосфонової кислоти (фосфацін), натрійдікальцієвої солі діетилентріамінпентаметилефосфонової кислоти (тримефації) – для виведення з організму свинцю, ртуті, берилію, марганцю, актиноїдів та інших металів.

У світі ДТПА і пентацін широко застосовуються як терапевтичний засіб при прискороному виведенні з організму урану, плутонію, трансплутонієвих елементів, а також деяких інших металів. Недоліками цих препаратів були їх відносна токсичність і слабка проникаюча здатність через клітинні мембрани, ускладнюючі виведення полімерних форм плутонію, що депонують у клітинах. Перший з цих недоліків вдалося подолати, використовуючи замість ДТПА і пентацину тринатрієву сіль діетилентріамінпентаацетату цинку, яка за своїми фармакологічними властивостями не відрізняється від пентацину, але значно менш токсична. Вперше цей препарат було схвалено для клінічного застосування у ФРН і США. Для поліпшення транспортування комплексонів у клітини органів і тканин запропоновано використовувати ліпосоми.

Зокрема, при виведенні надмірного заліза з організму значне посилення ефективності комплексонів було досягнуте збільшенням їх молекулярної маси шляхом включення їх у ліпосоми, які, як відомо, ефективно упродовжуються в клітини ретикулоендотеліальної системи (печінка, селезінка), де головним чином локалізується залізо. Місцеве застосування пентацину рекомендовано для дезактивації при радіоактивному забрудненні шкірних покривів сполуками плутонію, лантанойдів і трансплутонієвих елементів.

Фосфор органічні комплексони виявилися ефективними при лікуванні професійного захворювання бериліоза. Наведена ефективність одночасного введення двох типів аміноалкілфосфонових кислот: ДТДФ і ЕДДФ. При їх використанні вміст берилію у кістках знижується до 12 %, печінки – 7 %, легенях – до 28 %, селезінці – до 15 % і нирках – до 11 % у порівнянні з контрольним дослідом без введення комплексонів. Примітно, що застосування НДФ замість виведення берилію сприяло його накопиченню у кістках і нирках.

Це пов'язано з поганою розчинністю нітрилтриметиленфосфонату берилію і, як наслідок, з осадженням його у вказаних органах.

Комплексонати можна використовувати і для видалення деяких токсичних аніонів. Наприклад, етилендіамінтетраацетат кобальту (II), створюючий змішанолігандний комплекс з CN^- , може бути рекомендований як антидот при отруєнні ціанідами. Аналогічний принцип лежить в основі способів виведення токсичних органічних речовин, у тому числі пестицидів, що містять функціональні угруповання з донорними атомами, здатними до взаємодії з металом комплексонату.

6.6.2. Комплекси – регулятори обміну кальцію в організмі

Кальцій є найважливішим елементом живого організму, його концентрація в крові та клітинах обумовлює активність ряду ферментів, проникність плазматичних мембран і міжклітинної речовини, дію деяких гормонів, здатність крові згущуватися, м'язове скорочення тощо. Біологічна активність кальцію визначається концентрацією його іонізованої форми в крові.

Коефіцієнт активності кальцію в сироватці крові значно нижчий, ніж у стандартному розчині рівної іонної сили і концентрації, внаслідок скріплення великої частини іонів цього елемента білком і утворення недисоційованих комплексів у розчині. В основному Ca^{2+} зв'язують три аніона – бікарбонат, фосфат, цитрат. У фізіологічних розчинах зменшення активності Ca^{2+} обумовлено, в основному, бікарбонатом. Розподіл кальцію в позаклітинному і внутрішньоклітинному середовищах є дуже неоднорідним. У позаклітинній рідині, крім іонізованого кальцію, є кальцій, зв'язаний білком такий, що перебуває у вигляді хелатів. На зовнішній поверхні клітини кальцій пов'язаний із функціональними групами мембрани і мукопротеїнами – у цілому, в цих компонентах зосереджено близько 90 % загального кальцію клітини.

Кальцієвий обмін найтіснішим чином пов'язаний з метаболізмом фосфору в організмі. У свою чергу, фосфор, беручи участь у ряді метаболічних процесів, фактично пов'язаний із всіма системами перетворення енергії в живій клітці. Фосфор потрапляє всередину клітини у вигляді неорганічного фосфату, опинившись в клітині,

він включається в різні органічні сполуки і в поліфосфати. Поліфосфати служать резервом і основним сховищем фосфору в клітинах, в яких відбувається синтез нуклеїнових кислот і фосфоліпідів, відіграючи роль своєрідного метаболічного буфера.

Головними речовинами, регулюючими гомеостаз фосфору і кальцію, є паратгормон, тиреокальцітонін і вітамін D₃, а нирки відіграють роль центрального органу гомеостазу фосфату. Для активації вітамін D₃ повинен піддатися подвійному гідроксилуванню, спочатку в печінці, а потім у нирках, де утворюється його активна форма. При патології активна форма вітаміну D₃ не утворюється. Це призводить до порушень фосфатно-кальцієвого обміну. Кальцій вививається з кісток, вони стають крихкими, порушується всмоктування кальцію в кишечнику, в крові нагромаджується надлишок фосфору.

Робота з дослідження впливу комплексонів на обмін кальцію в організмі є хорошим прикладом плідної співпраці фахівців багатьох галузей науки, що включає взаємодію фундаментальних і прикладних досліджень. Властивості деяких комплексонатів, на перший погляд, дуже далекі від біології, надалі виявилися вирішальними при розробці лікарських речовин нових класів.

Ідея застосування комплексоутворених агентів з метою зменшення патологічного відкладення сполук кальцію у м'яких тканинах – м'язах, нирках, стінках вен, склеродермі тощо – є закономірним наслідком розвитку координаційної хімії. Здатність комплексонів, що містять карбоксил, утворювати розчинні комплекси з кальцієм використали для розчинення каменю при сечокам'яній хворобі методом висхідного літолізу, в терапії кісткових захворювань, для десорбції кальцію з рогової оболонки ока і при розчиненні зубного каменю. Проте застосування цих комплексонів обмежене деякими побічними явищами, які виникають при лікуванні, що примусило звернутися до пошуку інших хелантів. Природними регуляторами обміну кальцію на рівні клітини є пірофосфати, що містять P–O–P-зв'язки. Неорганічні пірофосфати можуть попереджати кальцифікацію м'яких тканин, а також змінювати швидкість розчинення відкладень, що утворилися в органах людини. Проте спроби лікування захворювань, пов'язаних з порушеннями обміну кальцію, не призвели до бажаних результатів через схильність цих сполук в організмі до гідролізу, піро- і поліфосфа-

тами. Тому збільшився інтерес до аналогів пірофосфатів – синтетичних дифосфонатів, які разом з ефективним хелатуванням кальцію здатні інгібувати солевідкладення кальцієвих солей і, в той же час, завдяки наявності зв'язку P–C–P, не схильні до метаболізму.

Як регулятори кальцієвого обміну були запропоновані: ОЕДФ та їх солі, діхлорометилендифосфонова кислота (ДХМДФ), 3-аміно-1-гідроксіпропілендифосфонова кислота (АПД), 6-аміно-1-гідроксігексилідендифосфонова кислота, 6-аміногексилідендифосфонова кислота. Динатрієва сіль ОЕДФ у даний час за ліцензією розповсюджується в декількох країнах під комерційними назвами дідронел і етідрон. В СНД пройшов клінічні випробування і дозволений до застосування як антикальцифікуючий засіб при лікуванні сечокам'яної хвороби препарат ксидіфон – дикалійдинатрієва сіль ОЕДФ. Решта реагентів проходить клінічні випробування або попередні дослідження.

Дифосфонати не метаболізують в організмі. Всмоктування їх в кишечнику людини і тварин рідко перевищує 10 %. Час напівперіоду обігу дифосфонатів у крові складає лише декілька хвилин, і, таким чином, м'які тканини піддаються їх дії протягом малого проміжку часу.

Результати досліджень біологічної активності ксидіфона показали, що він не має хронічної токсичності в дозі, в 5–10 разів перевищуючій лікувальну при дослідженні протягом 180 діб, препарат малотоксичний: 50 %-ва летальна доза ксидіфона складає 1,5 г/кг маси тіла. Оскільки терапевтична доза ксидіфона не перевищує 25–50 мг/кг маси, виникнення інтоксикації при тому, що є передозування препарату, малоймовірне.

При патологічній кальцифікації м'яких тканин ксидіфон у дозах від 22,5 до 45 мг/кг маси тіла має виражену антикальцифікуючу активність і не створює негативного впливу на функції внутрішніх органів. Так, дослідження лікувального ефекту ксидіфона при сечокам'яній хворобі показало, що препарат попереджає втрату з сечею кальцію, магнію, амінокислот, а також знижує підвищений вміст оксалату в сечі, викликаний токсичними дозами вітаміну D₃ або паратгормону. Крім позитивного впливу на функції нирок, ксидіфон значно зменшує відкладення кальцію у нирковій тканині і, відповідно, попереджає збільшення маси нирок. Отри-

мані дані про наявність у препараті антисірчаних властивостей і про можливість зняття за його допомогою спазму гладких м'язів сечоводу.

Дифосфонати в мінімальних дозах збільшують включення кальцію у кісткову тканину, попереджають патологічний вихід його з кісток. ОЕДФ та інші дифосфонати запобігають різним видам остеопорозу, включаючи ниркову остеодістрофію, періодонтальну деструкцію, а також деструкцію пересадженої кістки у тварин. Введення цих препаратів протягом 15 діб людям, страждаючим хворобою Педжета або метастатичним остеолізом, у кількості 5–10 мг/добу, інгібує виділення з сечею гідроксипроліну і не впливає на рівень вмісту Ca^{2+} і PO_4^{3-} в крові.

Відсутність у ксидифона алергенних властивостей і регулювання ним метаболізму кальцію як в м'яких тканинах, так і в кістках дають підставу для вивчення дифосфонових кислот як препаратів для профілактики і корекції патологічних порушень функцій організму при деяких професійних захворюваннях, зокрема, при флюорозі, при негативних впливах на організм вібрації, гіпокінезії, невагомості, порушеннях ліпідного обміну, для стабілізації клітинних мембран.

Великий інтерес представляє пошук лікарських препаратів, ефективних при важкій патології нирок, отруєних етиленгліколем. Нирки повністю перестають функціонувати через відкладення в них оксалату кальцію, який утворюється з етиленгліколю. В результаті такого отруєння виникають гостра ниркова недостатність і уремія з подальшою загибеллю живого організму. Ґрунтуючись на здатності ксидифона зменшувати відкладення оксалату кальцію в нирках і виводити його з організму, можна рекомендувати цей препарат як терапевтичний засіб при раніше практично невиліковному отруєнні етиленгліколем. Через широке розповсюдження захворювань, що супроводжуються порушенням ліпідного обміну, актуальною є проблема його лікарської регуляції. Під впливом ксидифону в комплексі з вітаміном Е нормалізується фосфоліпідний склад клітинних мембран. Це підтверджує припущення про поліпшення метаболізму клітки мембраностабілізуючими засобами при патологічних процесах, обумовлених дезорганізацією структурних компонентів цитомембран. Застосування фосфонових сполук у комплексному лікуванні елементарної гіперхолестеринемії патогенетично виправдано.

Встановлено також, що ксидифон захищає зовнішню клітинну мембрану еритроцитів і Т-лімфоцити від імунного пошкодження, зв'язуючи Ca^{2+} . Цей факт може мати важливе значення для розуміння механізмів розвитку і лікування ряду захворювань, при яких провідною патогенетичною ланкою є порушення на імунному рівні цілісності зовнішньої клітинної мембрани.

У наш час дані, отримані в експерименті, дозволяють використовувати дифосфонати з лікувальною метою при прогресуючому осифікуючому міозиті, хворобі Педжета, карієсі зубів і зубному камені тощо. Експериментальні дані про вплив комплексів, що містять фосфор, на механізми регуляції обмінних процесів дозволяють розглядати комплекси як віддалені аналоги природних комплексують. Ця аналогія є передумовою перспективності подальших досліджень обмінних процесів за допомогою комплексів.

6.6.3. Протівірусна і бактерицидна активність комплексів

Двовалентні і значно меншою мірою одновалентні катіони є антагоністами багатьох протівірусних і бактерицидних препаратів через можливу конкуренцію за активні центри мембран. Тому для підвищення активності деяких груп антибіотиків і антимікробних препаратів у поєднанні з ними нерідко використовуються солі ЕДТА. Власне ЕДТА інгібує інфекцію, викликану вірусом тютюнової мозаїки, збільшує утворення інтерферону.

До групи інгібіторів синтезу нуклеїнових кислот відносяться фосфонати. Так, фосфоноцтова кислота здатна інгібувати ДНК-полімеразу вірусу герпесу та іншого вірусного ДНК-полімеразу. Фосфоноцтова кислота пригнічує також розмноження вірусу вітряної віспи, ефективна проти онковірусу. Описана активність дифосфонатів у придушенні вірусної ДНК-полімерази, знайдена їх протизапальна дія.

6.6.4. Застосування комплексонів при онкологічних захворюваннях

Дослідження, проведені у ряді країн, показали, що метали, які широко застосовуються в промисловості та поширені в навколишньому середовищі, можуть піддавати організм людини не лише токсикологічній, а й канцерогенній дії. До хімічних канцерогенів відносять такі метали, як берилій, хром, нікель; потенційними канцерогенами є кобальт, кадмій, свинець і деякі інші метали. Поняття «канцерогенність металу» відноситься не до елемента як такого, а до його певного фізико-хімічного стану. Наприклад, канцерогенність хрому може бути пояснена таким чином. Цей елемент у вигляді хромат-аніону за допомогою сульфатної транспортної системи проникає через клітинну мембрану, тоді як катіон хром (III) крізь неї не проходить. Клітинна метаболічна система відновлює хромат до хрому(III), який, на відміну від оксоаніона хрому (VI), утворює міцні комплекси всередині клітини з нуклеїновими кислотами, протеїнами і нуклеозідами, викликаючи пошкодження ДНК, які, у свою чергу, призводять до мутації, а отже, і до розвитку раку. Згідно концепції Мартелла, канцерогенність металу пов'язана зі ступенем його електропозитивності. Іони електропозитивних металів утворюють лабільні комплекси і переважно не канцерогенні. Іони ж металів з низькою електропозитивністю утворюють висококовалентні зв'язки з донорними групами біолігандів і здатні піддаватися тільки дуже повільним обмінним реакціям з іншими лігандами, які перебувають у біологічних системах, що, зрештою, обумовлює канцерогенну дію цих катіонів.

Природним наслідком згаданих робіт стало використання в лікарських препаратах хелатуючих агентів. Водні розчини солей мікроелементів: бору, фтору, магнію, ванадію, марганцю, заліза, кобальту, нікелю, міді, цинку і молібдену в композиції з гліцином, аскорбіновою кислотою, гліцерином, солями ЕДТА та іншими добавками – покращують біохімічні показники у пацієнтів з метастазованим раком. Додавання $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ збільшує ефективність дії протипухлинних засобів. Синтезовано нові сполуки: (дістаміцин-ЕДТА) залізо (II), біс(ЕДТА-дістаміцин) залізо (II) і ЕДТА-біс(дістаміцин) залізо (II), які здатні розщеплювати молекулу ДНК специфічніше, ніж протипухлинний антибіотик

блеоміцин. Протиракові препарати на основі бісдіоксопіперазинів одержують конденсацією ЕДТА з формамідом. Дослідження, що проводяться у Німеччині, в Інституті раку, показали, що ЕДТА і етиленгліцкольбіс(β -аміноетиловий ефір) – N,N,N',N' -тетраоцтова кислота в мілімолярній концентрації руйнують ретровіруси завдяки конкуруючому комплексоутворенню із катіонами двовалентних металів, що доводить асоціацію останніх з мембранами ретровірусів.

В США запропонований ряд дифосфонатів, зокрема ОЕДФ, як фармацевтичних препаратів для лікування людини і тварин, страждаючих метастазованим раком кісток. При раці грудної залози, простати і легенів попереднє лікування цими препаратами зменшує ризик метастазів кістки при подальшому хірургічному втручанні. Регулюючи проникність мембран, дифосфонати сприяють транспортуванню протипухлинних ліків у клітину, а отже, сприяють ефективному лікуванню різних онкологічних захворювань. Оскільки онкологічні захворювання пов'язані з процесами транскрипції та реплікації нуклеїнових кислот, вплив дифосфонатів на ці процеси може бути використаний для визначення активних центрів ферментів, що каталізують ці процеси. Зокрема, деякі Дифосфонати є інгібіторами ряду ферментів біосинтезу нуклеїнових кислот. Дослідження *in vitro* кінетики взаємодії метилendifосфонові кислоти (МДФ) з РНК-полімеразою, виділеною з тимусу теляти, показало, що МДФ є інгібітором РНК-полімеразної реакції, швидкість якої залежить від концентрації Mn^{2+} в субстраті. МДФ за рахунок комплексоутворення зменшує ефективну концентрацію Mn^{2+} в інкубаційному середовищі і тим самим знижує швидкість РНК-полімеразної реакції. Друга причина інгібування – оборотна взаємодія МДФ є нуклеозидтрифосфат зв'язуючою ділянкою полімерази.

Цікаві роботи з дослідження на тваринах впливу дифосфонатів на остеоліз. Так, під дією динатрієвої солі ОЕДФ спостерігалось інгібування лізису кісток, що виникає при пухлин.

Вивчення радіоізотопними методами Sn^- , Ts -комплексів α -гідроксиалкіліден-, α -алкіламіліден-, аріліденметандифосфонових кислот дозволило визначити кількісний зв'язок між пухлинотропністю і ліпофільністю цих сполук.

6.6.5. Антиалергічна активність комплексонів

Виробничий контакт зі сполуками металів платинової групи нерідко призводить до сенсibilізації організму і виникнення алергічних захворювань. Вивчення властивостей лігандів, які містять сірку, типу тіогліколевої, тіодігліколевої, N,N,S-мер-каптоетиламініотриоцтової, етилендітіоглікоlezавіванової кислот показало можливість створення біологічно «неактивного комплексу» на їх основі з платиновими металами. Введення подібних комплексонів в організм призводить до вироблення толерантності до алергену-платиноїду.

Хелатуюча дія ЕДТА на іони нікелю використана для лікування алергії, що викликаной солями цього металу.

6.6.6. Діагностика різних захворювань за допомогою препаратів, що містить комплекси

Однією з найактуальніших проблем сучасної медицини є задача експресної діагностики різних захворювань. У цьому аспекті інтерес представляє новий клас препаратів, що містять катіони, здатні виконувати функції зонда – радіоактивних, магнітно-релаксаційних і флуоресцентних міток. Як основні компоненти радіофармацевтичних препаратів використовуються радіоізотопи ^{99}Tc (технецію), ^{111}In (індію), ^{67}Ga (галію), ^{158}Sm (самарію), ^{167}Tl (тулію), ^{117}Sn (олова), ^{155}Tb (тербію) і ін.

Хелатування катіонів цих ізотопів комплексонами дозволяє підвищити їх токсикологічну прийнятність для організму, полегшити їх транспортування і забезпечити у відомих межах вибірковість концентрації в тих чи інших органах.

Комплекси, мічені ^{99}Tc , служать для діагностики захворювань жовчних протоків, за їх допомогою визначають параметри ниркової функції. Дифосфонати і аміноалкілфосфонові кислоти з радіоактивними мітками застосовуються при сцинтиграфії кісток. Величезна увага надається пошуку ефективних засобів ранньої діагностики онкологічних захворювань. З цією метою досліджується ряд поліамінополіоцтних кислот. Ці з'єднання мають високу спорідненість до пухлинних кліток. Для отримання більшої контрастності у зображенні пухлин комплекси пов'язують з протеїнами, зокрема, з антитілами або фрагментами антитіл, з протираковими антибіоти-

ками типу блеоміцину з подальшим введенням в молекулу радіоактивної мітки.

Комплексони, забезпечуючи можливість селективного скріплення радіонукліда з протеїнами, зазвичай, називають біфункціональними. Ці сполуки разом із традиційними гліциновими і етилендіамінними фрагментами містять у складі молекул також групи, здатні утворювати хімічний зв'язок комплексон–протеїн. Наприклад, модифікації ЕДТА і ДТПА взаємодіють з протеїном таким чином (рис. 6.1):

Іноді угруповання, що забезпечує скріплення комплексона з білком, приєднується не до вуглеводневого фрагмента хеланта, а до атома азоту. Прикладом може бути 3-[N'-(*n*-азобензіл)діетилентріамін-N,N,N'',N-тетраоцтова кислота] – 4-гідроксибензилімідат. Зрозуміло, такий комплексон має меншу ефективність комплексування, ніж R–ДТПА.

Вимоги, що пред'являються до біфункціональних комплексонів, в основному зводяться до швидкого і ефективного приєднання їх до антитіла і в той же час досить тривалого, порівняно з напівперіодом розпаду радіоактивної мітки складовим (від 1 години до чотирьох діб), утримування катіона в хелатній частині молекули. Таким чином, разом з ефективною константою стійкості важливою характеристикою такого комплексонату є кінетика втрати іонів металу в біосистемі. Було, зокрема, показано, що комплекс індію(III) з ДТПА дісоціює повільніше, ніж аналогічний комплексонат, утворений R–ДТПА. Повідомляється, що всупереч значенням термодинамічних констант стійкості, в досліджах *in vivo* комплекс R–ДТПА втрачав індій (III) швидше, ніж R–ЕДТА. Проте в пізнішому дослідженні *in vivo* отриманий протилежний результат.

У цілому, незважаючи на неясність деяких аспектів поведінки в живому організмі білка, міченого за допомогою біфункціональних комплексонів радіоактивними мітками, накопичений досвід переконливо свідчить про перспективність цього напрямку хімії комплексонів ЯМР-томографії зумовив появу потреби в мітках магнітно-релаксацій. У даний час комплекси заліза і гадолінію з ДТПА застосовують як ЯМР-контрастні реагенти; зокрема, комплексонат гадолінія використовується при діагностиці ранньої ішемії та інфаркту міокарду.

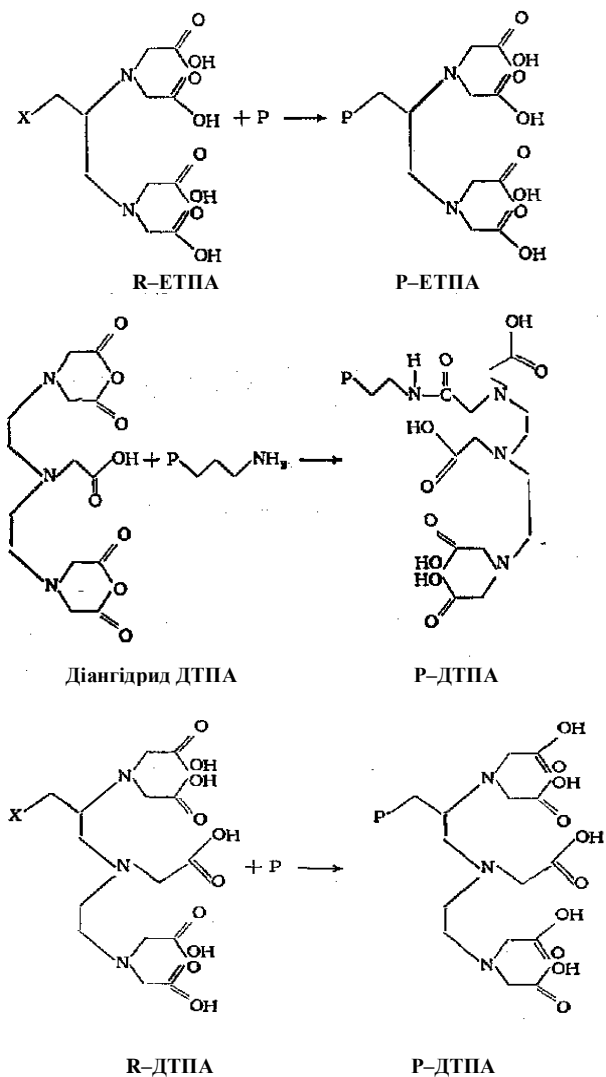


Рис. 6.1. Взаємодія модифікації ЕДТА і ДТПА з протеїном, де $X = C_6H_4SCN$ [84] або $^+N-C_6H_4$; P – протеїн

6.6.7. Інші області застосування комплексонів у медицині

Наведені вище приклади зовсім не вичерпують всього різноманіття форм застосування комплексонів у медицині. Серед інших необхідно відзначити наступні області використання їх у медичній практиці.

Зв'язуючи кальцій, динатрієва сіль ЕДТА знижує м'язову скорочуваність, що дозволяє застосовувати цей препарат при атріо-ventрикулярній блокаді. Дікалієва сіль етилендіамінтетраацетату магнію використовується для регуляції вмісту рідини в тканинах при патології. ЕДТА застосовується у складі антикоагулянтних суспензій, що використовуються при розділенні плазми крові, і антикоагулянтних покриттів контейнерів з кров'ю, як стабілізатор аденозинтрифосфату при визначенні глюкози в крові при отриманні протозоального антигену для інгібування протеолітичної активності, при освітленні та зберіганні контактних лінз. У присутності ЕДТА і етилендіамінтетраацетату заліза зростає швидкість окиснення етанолу, а також активуються інші окислювальні процеси в організмі.

При лікуванні ревматоїдних захворювань широко використовують дифосфонати. Вони особливо ефективні як протиартритні засоби у поєднанні із стероїдами або іншими протизапальними засобами. Описаний антиатеросклеротичний ефект ОЕДФ, який виражається у зниженні холестерину в плазмі людини та клітинних мембранах при перебуванні їх на атерогенній дієті порівняно з контрольним дослідом. Виявлений позитивний вплив дифосфонатів на імунну систему, генетичний апарат клітини, біосинтез простагландинів, на стимуляцію циклу лимонної кислоти.

6.7. Екологічні аспекти застосування комплексонів

Широке використання комплексонів в енергетиці, сільському господарстві, медицині та інших областях припускає всебічний облік екологічних зсувів, які неминуче виникають при внесенні сильного комплексоутворюючого агента в природну або штучно створену біологічну систему.

З метою виявлення небажаних побічних ефектів взаємодії комплексонів з різними системами організму вивчалася досить детально. Так, проведене дослідження генетичної токсикології ЕДТА, її впливи на рівновагу дезокси-, і оксигемоглобіна, на еритроцити й інгібування мікосомальноліпідного перокиснення. Детальне вивчення біохімічних ефектів НТА, ЕДТА і ДТПА показало токсичність НТА та її комплексів для печінки, нирок і сечових шляхів.

Важливими питаннями є можливість переходу комплексонів і комплексонатів у стічні води, вірогідні наслідки такого переходу і терміни природного біологічного руйнування хелантів. Прогнозування наслідків введення комплексонів у природні об'єкти в цілому можливе. Наприклад, як показали модельні досліди, накопичення етилендіамінді(2-гідроксифенілоцетної) кислоти сприяє цвітінню ряски, і можна передбачати, що в кількостях, істотно перевищуючих ПДК, цей хелант може викликати гіпоксію водоймищ. Проте в окремих випадках причинно-наслідковий взаємозв'язок введення комплексона і проведеного їм ефекту не очевидний. Так, встановлено, що нітрилтриацетат заліза стимулює зростання фітопланктону в Женевському озері, а такі ж добавки в прибережній зоні іншого озера Швейцарії, Грайфензее, пригнічують фотосинтез. Це необхідно враховувати і суворо контролювати відповідність реальної концентрації комплексонів його ПДК. Значною мірою така відповідність гарантується використанням у більшості технологічних процесів комплексонів на рівні мікрокількостей.

Комплекси, особливо комплекси, що містять карбоксил (діетилентриамінпентаоцетна і етилендіаміндіантарна кислоти), а також їх похідні схильні до розкладання під дією ультрафіолетового випромінювання. В серії робіт вивчалися модельні процеси фотодеструкції комплексонатів у рослинах. Зокрема, було встановлено, що при опромінюванні комплексів $[\text{Fe}_{\text{дта}}]^{2-}$ у водному розчині ультрафіолетовим випромінюванням відбувається відновлення заліза (III) і деструкція ліганда, що завершується при $\text{pH} < 3$ утворенням таких похідних, як ІДА, ЕДДА, а при $\text{pH} > 3$ спостерігається більш глибока деструкція, результатом якої є утворення простих амінокислот. Експерименти з фотолізу комплексоната ЕДТА $[\text{Fe}_{\text{едта}}]^-$ у присутності кисню дозволили знайти широкий спектр продуктів деструкції ЕДТА: етилендіамінтриоцтову кислоту, ІДА, ЕДДА, етилендіаміномонооцтову кислоту і гліцин.

Велике значення мають роботи що з'явилися останнім часом, з вивчення механізму фотолізу комплексонатів методами рентгено-структурного аналізу. Зокрема, вивчення продуктів фотолізу змішаного комплексу кобальту (III) з етилендіаміндіпропіоноювою кислотою і біпірідолем, виділених з розчину у вигляді монокристалів, показало, що під дією світла відбувається декарбоксилірування хеланта, і утворюється зв'язок метал–вуглець. При цьому комплексон частково зберігає хелатну функцію, замикаючи шестичленний аланінатний, п'ятичленний етилендіамінний і чотиричленний із зв'язком Co–C цикли, що повністю маскують катіон.

У стічних водах комплекси амінокарбонового і амінофосфонового ряду схильні до біодеградації, яка може бути посилена додатковою дією хімічних окиснювачів. У результаті вони втрачають здатність до скріплення металів.

Швидкість природного біологічного розкладання, значною мірою, залежить від умов експерименту. Згідно з одними джерелами біорозкладання мікроорганізмами такого комплексона, як НТА, йде досить інтенсивно. Повідомляється, що застосування мікробної культури з річкових осадів у анаеробних умовах завершується повною деградацією НТА у присутності нітратіонів, що відіграють роль акцептора електронів і відновлюються до газоподібного азоту. Разом з тим опубліковані результати, згідно з якими ознаки біорозкладання НТА не виявляються навіть після 60 діб контакту з мікроорганізмами. У разі ОЕДФ здатність до анаеробної або аеробної деградації не знайдена, що добре відповідає даним про високий ступінь стійкості цього комплексона до ензиматичного і кислотного гідролізу. Швидкість біохімічного розкладання змінюється, таким чином, у ряді амінокарбонових комплексонів: НТА > ЕДТА \approx ДТПА.

Використання суспензії діоксиду свинцю призводить до ефективного руйнування НТА при рН = 7–9. При цьому продуктами деградації є гліцин або суміш гліцину й ІДА. Сумарна швидкість хімічного і біохімічного розкладання змінюється на ранніх етапах процесу в послідовності ДТПА > ЕДТА > НТА. На більш пізніших етапах – НТА \approx ДТПА > ЕДТА.

Абіотичне розкладання ОЕДФ в природних водах під дією світла призводить до утворення ацетатів і фосфатів. Знайдений

високий ступінь розпаду ОЕДФ при адсорбції комплексона відстоями стічних вод і невелика рухливість цього хеланта в ґрунті.

Згідно з прийнятою в СНД гігієнічною класифікацією комплексони відносяться до помірно токсичних сполук (III клас небезпеки). Значення ПДК у воді водоймищ санітарно-побутового призначення складають, наприклад, для НТФ – 1,0 мг/л, ОЕДФ – 0,6 мг/л; значення LD₅₀ дорівнює 1500 (ДТПА), 2000 (НТФ), 2900 (ОЕДФ). Комплексонати металів-мікроелементів є помірно і малотоксичними сполуками (III і IV класи небезпеки). В цілому токсичність комплексонатів при тривалому попаданні їх в організм визначається токсичністю металу. Рівень дози, що викликає патологічні зміни для комплексонатів, як правило, вищий, ніж для простих солей металу, тобто утворення комплексу знижує токсичну дію катіона на живий організм.

Кумулятивні властивості комплексонів і комплексонатів металів виражені слабо. Коефіцієнти кумуляції складають 0,9–3,0, що вказує на низьку потенційну небезпеку розвитку хронічного отруєння препаратами.

6.8. Полімери для сорбції на основі комплексона НТФ і оксигідратів заліза

Узагальнені результати досліджень щодо створення нового сорбенту на основі комплексона нітрilotриметилфосфонової кислоти (НТФ) і оксигідрату заліза (ОГЖ), здатного стійко без розчинення сорбувати як катіони, так і аніони в слабкокислому (рН 3,5–5,5) середовищі. У роботі зроблена спроба систематизувати отримані авторами експериментальні результати з іонообмінних властивостей даних сорбентів і показати можливість їх практичного використання в кислих середовищах.

Для очищення локальних стоків промислових підприємств від іонів важких металів доцільно застосовувати гранульовані продукти ОГЖ. Оксигідрат заліза як сорбент має істотний недолік, а саме – розчиняється в кислих середовищах. Тому його можна використовувати для сорбції катіонів лише в лужних середовищах. Відомо, що аніонообмінні властивості оксигідратних сорбентів виявляються в основному в кислої області рН. Отже, підвищення хімічної стій-

кості оксигідратних гелів, зростання іонообмінних (аніонообмінних) параметрів сорбентів є дуже доцільним. Для досягнення цієї мети створені сорбенти на основі ОГЖ, що містять нітрилотриметилфосфонову кислоту.

Деякі характеристики синтезу гранульованих зразків сорбентів на основі оксигідрату заліза з різним молярним відношенням НТФ до заліза у твердій фазі наведені в таблиці 6.14.

Синтез сорбентів виконували при температурі 293 К і 333 К. Синтез з наступним модифікуванням ОГЖ НТФ-кислотою здійснювали осадженням оксигідратного гелю 10 % водним аміаком до $\text{pH} = 8,0$ з 1 М розчину хлориду заліза. Потім при постійному перемішуванні в реактор по краплях вводили розчин НТФ у необхідній кількості та корегували pH до 4,0 розчином HCl . Після двогодинного перемішування гель залишали в маточному розчині на 24 години для дозрівання. Потім маточник декантували, гелі фільтрували, висушували на повітрі протягом 6-ти діб і проводили його декриптацію (розтріскування) у воді.

Таблиця 6.14

Синтез модифікованих зразків ОГЖ

№ з/п	Сорбент	Масові відношення (Т/Ж) осадка	Мольне відношення НТФ/Fe	
		до розчину при синтезі, г/л	У рідкій фазі	У твердій фазі
1	ОГЖ(293 К)	4,69	—	—
2	ОГЖ(293 К)-ТФ(0,05)	4,55	0,05	0,05
3	ОГЖ(333 К)-ТФ(0,05)	4,55	0,05	0,05
4	ОГЖ(293К)-НТФ(0,1)	4,41	0,1	0,1
5	ОГЖ(333К)-НТФ(0,1)	4,41	0,1	0,1
6	ОГЖ(293К)-НТФ(0,3)	3,95	0,3	0,3
7	ОГЖ(333К)-НТФ(0,3)	3,95	0,3	0,3
8	ОГЖ(293К)-НТФ(0,5)	3,57	0,5	0,5
9	ОГЖ(333К)-НТФ(0,5)	3,57	0,5	0,5

Статичну обмінну ємність визначали шляхом зняття ізотерм сорбції методом ізомолярних серій. Сорбцію проводили при сталих значеннях рН і постійній іонній силі при перемішуванні.

Всі ізотерми сорбції іонів Si^{2+} , Ca^{2+} , обробляли математично, що дозволило уточнити характер ізотерм сорбції та виявити біфункціональний характер іоногенних груп синтезованих гелів.

В результаті необхідно відзначити, що ізотерми сорбції іонів Ca^{2+} , Sr^{2+} зразками оксигідрата заліза, модифікованими нітрilotриметилфосфоновой кислотою (ОГЖ-НТФ) були зняті з метою з'ясування характеру функціональних груп сорбційної матриці, а також для дослідження сорбційної ємності зразків у часі (через 2 тижні, 2 і 3 місяці після синтезу).

На рис. 6.2, 6.3 наведені ізотерми сорбції іонів Ca^{2+} зразками ОГЖ-НТФ, отриманими при температурі 293 К.

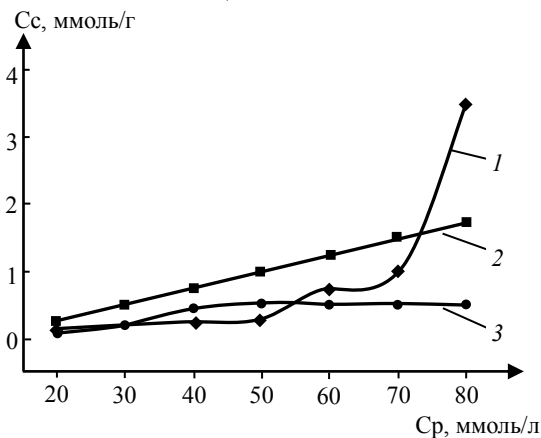


Рис. 6.2. Ізотерми сорбції іонів Ca^{2+} зразками ОГЖ-НТФ, де
1 – ОГЖ(193К)-НТФ(0,5); 2 – ОГЖ(193К)-НТФ(0,05);
3 – ОГЖ(193К)-НТФ(0,3); C_s і C_r – відповідно, сорбованість
і рівновага концентрації іонів Ca^{2+} у розчині, (моль/г, моль/л),
вік гелів 2 тижня

Ємність сорбентів зростає від 2,5 ммоль/г (ОГЖ (193)-НТФ (0,05)) до 3,5 ммоль/г (для зразка ОГЖ (193)-НТФ (0,5)). При цьому форма ізотерм змінюється зі збільшенням концентрації комплексос-

на в гелі від лінійного через *S*-подібний (ОГЖ (193)-НТФ (0,3)) до параболічного – Фрейндліховського типу.

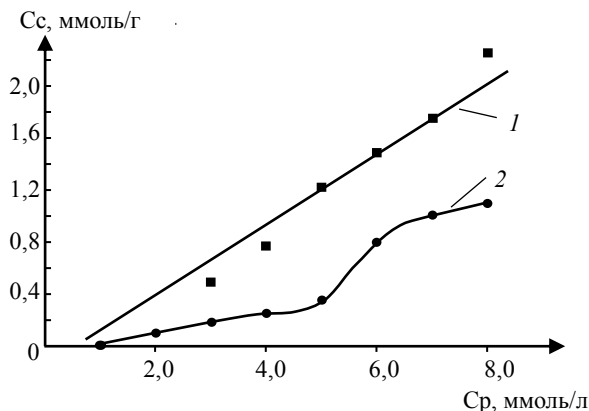


Рис. 6.3. Ізотерми сорбції іонів Ca^{2+} зразком ОГЖ(193К), де 1–2 місяця після синтезу, $Y = 0,0394$, $X = 0,552$; 2 – 2 тижня після синтезу; C_s і C_r – відповідно, сорбованість і рівновага концентрації іонів Ca^{2+} у розчині, (моль/г, моль/л)

Для зразка ОГЖ (293) спостерігається виражений *S*-подібний тип ізотерми (рис. 6.3). Математична обробка ізотерм сорбції дозволила зробити висновок про суттєву енергетичну диференціацію (активність) сорбційних центрів ОГЖ, що виникла як результат підвищення вмісту в гелі НТФ. Ідентичний характер ізотерм сорбції та іонообмінної ємності відзначається для зразків, синтезованих при температурі 333 К. Аналогічна диференціація сорбційних властивостей відзначається для зразків ОГЖ-НТФ, досліджуваних після двомісячної витримки гелів. Сорбційна ємність цих зразків практично не змінилася; відзначено лише невелике зростання ємності відповідно до 5,3 і 3 ммоль/г для зразків ОГЖ (333 К)-НТФ (0,1) і ОГЖ (333 К)-НТФ (0,3). Ізотерма сорбції іонів Ca^{2+} на немодифікованому ОГЖ після 2-х місяців старіння гелів змінює характер на близький до лінійного, на відміну від свіжо-приготованого. Іонообмінна ємність при цьому збільшується з 1,2 до 3 ммоль/м.

Тримісячне старіння гелів ОГЖ-НТФ, синтезованих при температурі 293 К і 333 К, призводить до дуже різкої диференціації обмінних центрів, внаслідок чого змінюється характер ізотерм сорбції на складний *S*-подібний.

Як видно з рис. 6.4, зміна іонообмінної ємності зразків у часі носить куполоподібний характер з максимумом.

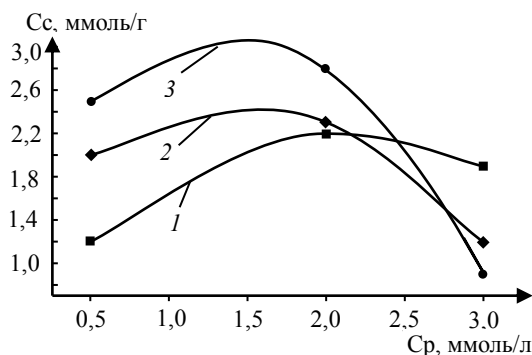


Рис. 6.4. Вплив віку зразка на сорбційні характеристики, де 1 – ОГЖ (193К); 2 – ОГЖ (193К)-НТФ (0,05), 3 – ОГЖ (193К) – НТФ (0,5)

Ізотерми сорбції іонів Sr^{2+} зразками ОГЖ-НТФ наведені на рис. 6.5.

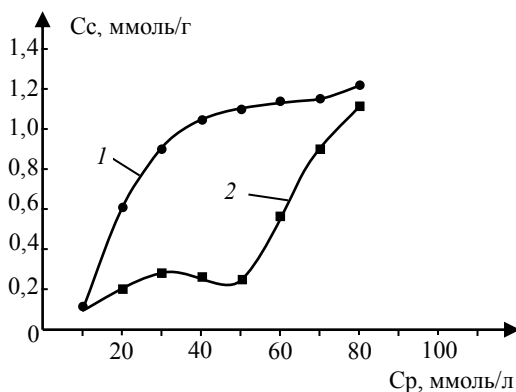


Рис. 6.5. Ізотерма сорбції іонів Sr^{2+} зразком ОГЖ (193 К), де 1 – години після синтезу 2 місяці; 2 – години після синтезу 3 місяці; C_s і C_r – відповідно сорбованість і рівноважна концентрація іонів Sr^{2+} у розчині, (моль/г, міль/л)

Диференціація сорбційних центрів також характерна для зразків гелів ОГЖ-НТФ, сорбуючих іони Sr^{2+} , як і при сорбції Ca^{2+} . Аналізуючи ізотерми сорбції, можна говорити про біфункціональність іоногенних груп синтезованих сорбентів.

Для зразків ОГЖ-НТФ, синтезованих при температурах 293 К і 333 К, характер сорбції змінюється зі збільшенням концентрації модифікуючої добавки (НТФ), перетворюючись в лінійний, наприклад для ОГЖ (20)-НТФ (0,5) і ОГЖ (60)-НТФ (0,5). Іонообмінна ємність зразків оксигідратів заліза, модифікованих НТФ, змінюється у межах 1,5–2,5 ммоль/г, що трохи менше ємності тих же зразків за іонів Ca^{2+} . Зі збільшенням віку зразків до трьох місяців сорбційна ємність знижується до 0,8–1,6 ммоль/м. Ізотерми сорбції набувають більш виражений *S*-подібний характер, що, очевидно, пов'язано з твердофазними процесами структурування гелів, що відбуваються у сорбенті.

Для практичного застосування дуже важливими є сорбційна незворотність поглинання іонів Sr^{2+} і висока іонообмінна ємність, що дозволить використовувати даний матеріал для реабілітаційних технологій вилучення радіонуклідів, наприклад, з ґрунтів.

Як відомо з літературних джерел, для оксигідратів важких металів характерне утворення структур близьких до ламелярної гелевої фази, тобто площинних структур, утворених, наприклад, залізо-кисневими тетраедрами, площини яких поділені міжшаровою гідратною вологою. Введення в таку матрицю аплікуючих іонів, сприяє формуванню площинної полімерної матриці внаслідок проникнення модифікуючих іонів (молекул) у міжплощинний простір. Для гідроксиду заліза можна уявити утворення подібних площинних структур типу γ -фази FeOON . Подібні структури характерні для утворення оловом площинних фаз оксигідрата заліза.

Таким чином, при утворенні сорбентів типу ОГЖ-НТФ, модельну структуру «формують» сорбційні властивості. На рис. 6.6 наведена просторова модель іоніту ОГЖ, модифікованого НТФ.

У цій структурі групи НТФ входять до міжплощинного простору гелю ОГЖ. Представлена полімерна матриця є граничною: у ній на кожен моль НТФ припадає 4 моля заліза, тобто граничний випадок відповідає мольному відношенню $M_{\text{НТФ}}/M_{\text{Fe}} = 0,25$. До даного співвідношення полімерна матриця є повністю пов'язаною, найбільш стійкою до розчинення. При більшій концентрації НТФ у

твердій фазі оксооловий зв'язок $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$ руйнується і зразки з великим мольним співвідношенням $L//_{\text{НТФ}}/L//_{\text{p}_e}$ схильні до розчинення. При меншій концентрації НТФ ймовірність утворення ламелярної гелевої фази зменшується і таку фізичну модель сорбенту вже слід було б назвати «Пудингова». При цьому молекули НТФ досить рівномірно розподіляються в полімерній матриці. В області розглянутої концентрації НТФ у фазі гелю «Пудингова модель» найбільш вірогідна. Їй відповідає найменша впорядкованість у системі та висока обмінна ємність зразків відносно катіонів.

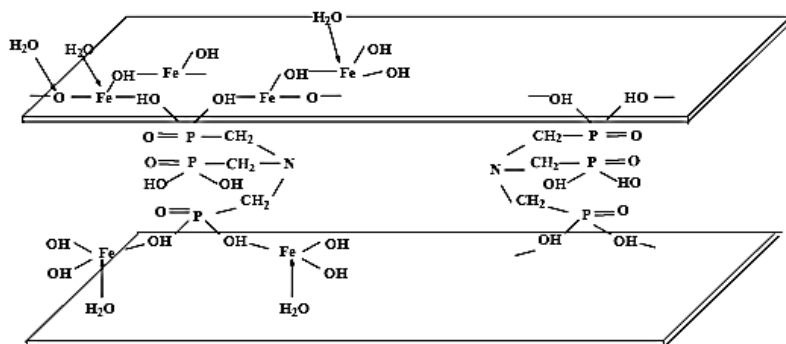


Рис. 6.6. Просторова модель іоніту ОГЖ, модифікованого НТФ

Ймовірність переходу гелю до ламелярної моделі зростає при великій концентрації НТФ в системі. При цьому молекулам НТФ полегшене входження в міжплощинний простір. Ламелярна модель добре пояснює деякі сорбційні властивості синтезованих зразків, зокрема, біфункціональність характер процесу сорбції [69].

На першому етапі сорбції катіони адсорбуються, переважно, поверхневими групами OH ламелярною гелевою фазою. При підвищенні концентрації сорбату катіони металу починають проникати у міжплощинний простір і фіксуватися іоногенними групами НТФ. З часом, в результаті процесів оксоляції (старіння) структура і сорбційна диференціація сорбенту згладжуються.

В результаті необхідно зазначити, що створений новий сорбент на основі комплексона нітрилотриметилфосфонові кислоти і оксигідрата заліза, здатний стійко, без розчинення, сорбувати як катіони, так і аніони у слабкислому ($\text{pH } 3,5-5,5$) середовищі. Виявлено ефект зменшення високої сорбційної здатності до деякого пос-

тійного значення (1,5–3,0 ммоль/г) гранульованих гелів оксигідрата заліза, модифікованих нітрилотриметилфосфоною кислотою. Показана можливість практичного використання даних сорбентів у кислих середовищах [71].

Контрольні запитання до розділів 6.4.–6.8.

1. Чому однією з ланок хімізації є збалансоване забезпечення рослин всіма необхідними елементами живлення, що гарантує отримання високих урожаїв повноцінної за якістю сільськогосподарської продукції?
2. Чому до біометалів (металів життя) відносять іони п'яти металів із замкнутими електронними оболонками (іони натрію, калію, магнію, кальцію і цинку), чотирьох – з недобудованою 3d-електронною оболонкою (іони марганцю, заліза, кобальту і міді) і одного, у іона якого можуть з'являтися електрони на 4d-оболонці (молібден)?
3. Чому успішне застосування комплексонів і комплексонатів біометалів вимагає обліку ґрунтово-кліматичних умов зон і підзон, виділених на агрохімічній карті країни?
4. Чому комплекси і комплексонати на їх основі відносять до найперспективніших біологічно активних сполук?
5. Чому мідь, цинк, кобальт, марганець, молібден, кальцій, залізо беруть участь в окиснювано-відновних процесах, що відбуваються в рослинах і організмі тварин, є складовою ряду найважливіших окиснювальних ферментів, беруть участь у вуглеводному і білковому обміні рослин?
6. Чому комплекси, що містять карбоксилфосфор, утворюють з біометалами (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) комплекси високої стійкості?
7. Чому обробка комплексонатами мікроелементів насіння призводить до зміни термінів вегетації, збільшенню урожаю, а дія їх на насіння гречки, вівсу, ячменю, жита прискорює проростання і всхожість насіння цих культур?
8. Чому внесення в ґрунт і обприскування розчинами комплексів мікроелементів з ЕДТА і, особливо, з ДТПА створює позитивний вплив на урожай багатьох культур?

9. Чому некореневе обприскування озимої пшениці комплексона-тами призводить до підвищення вмісту клейковини?
10. Чому комплекси міді, марганцю, цинку, кобальту з ДТПА і НТФ підвищують урожай зеленої маси кукурудзи?
11. Чому створення хелатоутворюючих полідентатних реагентів типу комплексонів відкрило реальну можливість ефективної боротьби з вапняним хлорозом?
12. Чому хелат застосовується для лікування хлорозу виноградної лози, персикових дерев, соняшнику, льону?
13. Чому радіоактивне залізо вносили в ґрунт або наносили на листя у вигляді розчинів $^{59}\text{FeCl}_3$, або комплексоната ^{59}Fe , з ДТПА?
14. Чому найвірнішим шляхом подолання хлорозу є створення широкого асортименту хелатів металів для диференційованого їх застосування, залежно від природи рослин і характеру, ґрунту.
15. Чому комплекси є дуже перспективними для попередження окиснення різних субстратів, у тому числі – харчових продуктів?
16. Чому використовують ЕДТА та інші комплекси, що містять карбоксили, для стабілізації майонезу, збільшення термінів зберігання різних консервів, збереження забарвлення консервованих фруктів тощо?
17. Чому ЕДТА створюють високостійкі водорозчинні комплекси із залізом (III) та іншими іонами металів, використовують для стабілізації вина і, хоча токсичність ЕДТА невисока, вміст її в соках і вині малоприйнятний?
18. Чому стабілізація харчових продуктів з використанням комплексонів полягає у спеціальній обробці целюлозно-паперових тарно-пакувальних матеріалів, а обробка тарного матеріалу комплексонатом міді з ОЕДФ додає тарі протимікробних властивостей?
19. Чому введення комплексонів у склад речовин на основі полісілоксанів для обробки пакувального паперу покращує їх фізико-механічні властивості, зменшує набухання у воді і маргарині, зменшує адгезію до маргарину, збільшує міцність на розрив у мокрому стані?
20. Чому важливе місце в розробці лікарських і діагностичних засобів на основі хелатів займають комплекси, а ефективність терапевтичних препаратів на їх основі обумовлюється роллю,

яку відіграють в організмі «метали життя» (Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo)?

21. Чому при лейкемії у декілька разів падає концентрація цезію, при анемії порушується рівноважний стан іонів заліза і міді, підвищується вміст цинку, заліза і кобальту, знайдених в ДНК і РНК при саркомі М-1?
22. Чому комплекси й утворювані ними комплексонати можуть руйнувати комплекси біолігандів з катіонами, добудовувати їх з утворенням змішаних лігандних комплексних сполук, а також в окремих випадках самостійно виконувати функції, властиві біокомплексам природного походження?
23. Чому важливою умовою витягання металу з біокомплексу є утворення хелату із співвідношенням метал–ліганд, рівним 1:1, що зазвичай досягається застосуванням лігандів із числом донорних атомів, достатнім для задоволення координаційних вимог катіона, напрямку реакцій, що відбуваються в організмі?
24. Чому застосування комп'ютерних розрахунків рівноваги у розчині, що містить одночасно іони міді (II), цинку(II) і 22 амінокислоти, присутні в плазмі крові, показало, що при $\text{pH} = 7,4$ мідь і цинк утворюють змішаний комплекс з гістидіном і цистеїном?
25. Чому за застосуванням у медичній практиці та ефектом комплексони поділяють на антидоти, регулятори мінерального обміну, бактерицидні та противірусні препарати, засоби, що застосовуються при онкологічних захворюваннях, протиалергенні речовини і діагностичні препарати?
26. Чому доведена ефективність препаратів на основі поліамінополіоцетних кислот для виведення з організму свинцю, кадмію, міді, марганцю, кобальту, заліза, і застосування комплексонів, що містять фосфор, а також виявилось ефективним для лікування гострої та хронічної інтоксикації металами?
27. Чому при виведенні надмірного заліза з організму значне посилення ефективності комплексонів було досягнуте збільшенням їх молекулярної маси шляхом включення їх в ліпосоми, які, як відомо, ефективно упродовжуються в клітини ретикулоендотеліальної системи (печінка, селезінка), де головним чином, локалізується залізо?

28. Чому комплексонати можна використовувати для видалення деяких токсичних аніонів (наприклад, етилендіамінтетраацетат кобальту), що створюють змішанолігандний комплекс з CN^- , і можуть бути рекомендовані як антидоти при отруєнні ціанідами?
29. Чому дифосфонати в мінімальних дозах збільшують включення кальцію у кісткову тканину, попереджають патологічний вихід його з кісток, а також запобігають різним видам остеопорозу, включаючи ниркову остеодистрофію, періодонтальну деструкцію, а також деструкцію пересадженої кістки у тварин, крім того, введення цих препаратів протягом 15 діб людям, страждаючим хворобою Педжета або метастатичним остеолізом, в кількості 5–10 мг/доба, інгібує виділення з сечею гідроксипроліну і не впливає на рівень вмісту Ca^{2+} і PO_4^{3-} в крові?
30. Чому додавання $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ збільшує ефективність дії протипухлинних засобів?
31. Чому ЕДТА і етиленгліцкольбіс(β -аміноетилловий ефір) – N,N,N',N' -тетраоцтова кислота в мілімолярній концентрації руйнують ретровіруси завдяки конкуруючому комплексоутворенню з катіонами двовалентних металів, що доводить асоціацію останніх з мембранами ретровірусів?
32. Чому під дією динатрієвої солі ОЕДФ спостерігається інгібування лізису кісток, що виникає при пухлинах, а також дія дифосфонатів на остеоліз?
33. Чому протиалергійну активність мають комплекси типу тіогліколевої, тiodігліколевої, N,N,S -меркаптоетиламініотриоцтової, етилендітіоглікоlezавіваної кислоти, що створюють біологічно «неактивні комплекси» на їх основі з платиновими металами, а хелатуюча дія ЕДТА на іони нікелю використана для лікування алергії, що викликається солями цього ж металу?
34. Чому інтерес представляє новий клас препаратів, що містять катіони, здатні виконувати функції зонда – радіоактивних, магнітно-релаксаційних і флуоресцентних міток, а як основні компоненти радіофармацевтичних препаратів використовуються радіоізотопи ^{99}Tc (технецію), ^{111}In (індію), ^{67}Ga (галію), ^{158}Sm (самарію), ^{167}Tm (тулію), ^{117}Sn (олова), ^{155}Tb (тербію) та ін.?
35. Чому вимоги, що пред'являються до біфункціональних комплексів, в основному, зводяться до швидкого й ефективного при-

еднання їх до антитіла і, в той же час досить тривалого, порівняно з напівперіодом розпаду радіоактивної мітки (складовим від 1 години до чотирьох діб) утримування катіона в хелатній частині молекули?

36. Чому широке використання комплексонів в енергетиці, сільському господарстві, медицині та інших областях припускає всебічний облік екологічних зсувів, неминуче виникаючих при внесенні сильного комплексоутворюючого агента в природну або штучно створену біологічну систему?
37. Чому детальне вивчення біохімічних ефектів НТА, ЕДТА і ДТПА показало токсичність НТА та її комплексів для печінки, нирок і сечових шляхів?
38. Чому комплексон частково зберігає хелатну функцію, замикаючи шестичленний аланінатний, п'ятичленний етилендіамінний і чотиричленний із зв'язком $\text{Co}-\text{C}$ цикли, повністю маскують катіон?
39. Чому в стічних водах комплекси амінокарбонового і амінофосфонового ряду схильні до біодеградації, яка може бути посилена додатковою дією хімічних окислювачів?
40. Чому швидкість біохімічного розкладання змінюється у ряді амінокарбонових комплексонів: $\text{НТА} > \text{ЕДТА} \approx \text{ДТПА}$?
41. Чому сумарна швидкість хімічного і біохімічного розкладання змінюється на ранніх етапах процесу в послідовності $\text{ДТПА} > \text{ЕДТА} > \text{НТА}$, а на більш пізніх етапах – $\text{НТА} \approx \text{ДТПА} > \text{ЕДТА}$?
42. Чому кумулятивні властивості комплексонів і комплексонатів металів виражені слабо, а коефіцієнти кумуляції складають 0,9–3,0, що вказує на низьку потенційну небезпеку розвитку хронічного отруєння препаратами?
43. Чому статичну обмінну ємність визначали шляхом зняття ізотерм сорбції методом ізомолярних серій, а сорбцію проводили при сталих значеннях рН і постійній іонній силі при перемішуванні?
44. Чому ізотерми сорбції іонів Ca^{2+} , Sr^{2+} зразками оксигідрата заліза, модифікованими нітрилотриметилфосфоною кислотою (ОГЖ-НТФ), були зняті з метою з'ясування характеру функціональних груп сорбційної матриці, а також для дослідження

сорбційної ємності зразків в часі (через 2 тижні, 2 і 3 місяці після синтезу)?

45. Чому при утворенні сорбентів типу ОГЖ-НТФ, модельну структуру, «формують» сорбційні властивості, прийнято ламелярною гелеві подання?
46. Чому імовірність переходу гелю до ламелярної моделі зростає при великій концентрації НТФ в системі, при цьому молекулам НТФ полегшено входження в міжплощинний простір?
47. Чому створений новий сорбент на основі комплексона нітрило-триметилфосфоновой кислоти і оксигідрата заліза, здатний стійко без розчинення сорбувати як катіони, так і аніони у слабкокислому (рН 3,5–5,5) середовищі?

7. ПЛАСТМАСИ

Пластмасами називають штучні матеріали, отримані на основі органічних полімерних єднальних речовин. Ці матеріали здатні при нагріванні розм'якшуватися, ставати пластичними, і тоді під тиском їм можна надати заданої форми, яка потім зберігається.

7.1. Термопластичні пластмаси

В основі термопластичних пластмас лежать полімери лінійної або розгалуженої структури, інколи до складу полімерів вводять пластифікатори. Термопластичні пластмаси застосовують як прозорі органічні стекла, високо- і низькочастотні діелектрики, хімічно стійкі матеріали; з цих пластмас виготовляють тонкі плівки і волокна.

7.2. Неполарні термопластичні пластмаси

До неполарних пластиків відносяться поліетилен, поліпропілен, полістирол і фторопласт-4.

Поліетилен $(-CH_2-CH_2-)_n$ – продукт полімеризації безбарвного газу етилену, який відноситься до полімерів, що кристалізуються. Теплостійкість поліетилену невисока, тому тривало його можна застосовувати при температурах до 60–100 °С. Морозостійкість поліетилену досягає –70 °С і нижче. Поліетилен використовують для виготовлення труб, литих і пресованих несилкових деталей, поліетиленових плівок для ізоляції дротів і кабелів, чохлів, остекління парників, облицювання водоймищ; крім того, поліетилен служить покриттям на металах для захисту від корозії, вологи, електричного струму тощо.

Поліпропілен $(-CH_2-CHCH_3-)_n$ – є похідною етилену. Це жорсткий нетоксичний матеріал з високими фізико-механічними властивостями. У порівнянні з поліетиленом цей пластик більш теплостійкий: зберігає форму до температури 150 °С. Поліпропіленові плівки міцні та більш газонепроникні, ніж поліетиленові, а волокна еластичні, міцні та хімічно стійкі.

Поліпропілен застосовують для виготовлення труб, конструкційних деталей автомобілів, мотоциклів, холодильників, корпусів насосів, різних ємностей тощо. Плівки використовують у тих же цілях, що і поліетиленіві

Полістирол $(-CH_2-CHC_6H_5-)_n$ – твердий, жорсткий, прозорий, аморфний полімер. За діелектричними характеристиками близький до поліетилену, зручний для механічної обробки, добре забарвлюється. Недоліками полістиролу є його невисока теплостійкість, схильність до старіння, утворення тріщин. З полістиролу виготовляють деталі для радіотехніки, телебачення і приладів, деталі машин, посудини для води і хімікатів, плівки стирофлекс для електроізоляції.

Фторопласт-4 є термічно і хімічно стійким матеріалом. Фторопласт-4 можна тривало експлуатувати при температурі до 250 °С. Руйнування матеріалу відбувається при температурі вище 415 °С. Фторопласт-4 стійкий до дії розчинників, кислот, лугів, окислювачів. Фторопласт-4 застосовують для виготовлення труб для хімікатів, деталей (вентилі, крани, насоси, мембрани), прокладок ущільнювачів, манжет, сальфонів, електрорадіотехнічних деталей, антифрикційних покриттів на металах.

7.3. Полярні термопластичні пластмаси

До полярних пластиків відносяться фторопласт-3, органічне скло, полівінілхлорид, поліаміди, поліуретани, поліетилентерефталат, полікарбонат, поліарілати, пентапласт, поліформальдегід.

Фторопласт-3 – полімер трифторхлоретилену, має формулу $(-CF_2-CFCl-)_n$ і є кристалічним полімером. Інтервал робочих температур фторопласту-3 від –105 °С до +70 °С. При температурі 315 °С починається термічне руйнування. Фторопласт-3 використовують як низькочастотний діелектрик, крім того, з нього виготовляють труби, шланги, клапани, насоси, захисні покриття металу тощо.

Органічне скло – це прозорий аморфний термопласт на основі складних ефірів акрилової та метакрилової кислот. При температурі 80 °С органічне скло починає розм'якшуватися; при температурі 105–150 °С з'являється пластичність, що дозволяє формувати з нього різні деталі. Органічне скло стійке до дії розбавлених кислот і

лугів, вуглеводневих палив і мастил, розчиняється в ефірах і кетоні, в органічних кислотах, ароматичних і хлорованих вуглеводнях. Органічне скло використовують в літакобудуванні, автомобілебудуванні. З органічного скла виготовляють світлотехнічні деталі та оптичні лінзи.

Полівінілхлорид є полярним аморфним полімером з хімічною формулою $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$. Пластмаси на основі полівінілхлориду мають хороші електроізоляційні характеристики, стійки до хімікатів, не підтримують горіння, атмосферостійкі. Непластифікований твердий полівінілхлорид називається вініпластом. З вініпласту виготовляють труби для подачі агресивних газів, рідин і води, захисні покриття для електропроводки, деталі вентиляційних установок, теплообмінників, захисні покриття для металевих ємностей, будівельні облицювальні плитки.

Поліаміди – це полімери, що кристалізуються. У них низька щільність. Поліаміди мають низький коефіцієнт тертя, тривалий час можуть працювати на стирання; крім того, поліаміди удароміцні та здатні поглинати вібрацію. Вони стійки до лугів, бензину, спирту; стійкі в тропічних умовах. З поліамідів виготовляють шестерні, втулки, підшипники, болти, гайки, шківів, деталі ткацьких верстатів, маслобензопроводи, ущільнювачі гідросистем, колеса відцентрових насосів, турбін, турбобурів, буксирні канати тощо. Поліаміди використовують в електротехнічній промисловості, медицині та, крім того, як антифрикційні покриття металів.

Поліуретани містять уретанову групу $-\text{NH}-\text{COO}-$. Властивості поліуретану, в основному, близькі до властивостей поліамідів. З поліуретану виробляють плівкові матеріали і волокна, які малогігроскопічні та хімічно стійкі.

Поліетилентерефталат є кристалічним полімером. Він є діелектриком і має відносно високу хімічну стійкість в умовах тропічного клімату. З поліетилентерефталату виготовляють шестерні, кронштейни, канати, ремені, тканини, плівки тощо.

Полікарбонат – складний поліефір вугільної кислоти. Хімічно стійкий до розчинів солей, розбавлених кислот і лугів, палива, масел; руйнується міцними лугами. Витримує світло тепловакуумне старіння і теплові удари. Полікарбонат має обмежену стійкість до іонізуючих випромінювань. З полікарбонату виготовляють шестерні, підшипники, автодеталі, радіодеталі.

Поліарілати – складні гетероланцюгові поліефіри. Поліарілатам властиві висока термічна стійкість і морозостійкість, хороші показники механічної міцності та антифрикційні властивості. Поліарілати застосовуються для підшипників, що працюють у глибокому вакуумі без мастила, як матеріали ущільнювачів у буровій техніці.

Пентапласт має задовільні електроізоляційні властивості. Крім того, він водостійкий. З пентапласту виготовляють труби, клапани, деталі насосів і точних приладів, ємкості, плівки і захисні покриття на металах.

Поліформальдегід має температурний інтервал застосовності від -40°C до $+130^{\circ}\text{C}$. Він водостійкий, стійкий до мінеральних масел і бензину. Поліформальдегід використовують для виготовлення зубчастих передач, шестерень, підшипників, клапанів, деталей автомобілів, конвеєрів тощо.

7.4. Термостійкі пластики

До термостійких пластиків відносяться ароматичні поліаміди, поліфеніленоксид, полісульфон, полііміди і полібензимидазоли. Температура експлуатації до 400°C .

Ароматичний поліамід має підвищену стійкість до радіації та хімічну стійкість. Має високу втомну міцність і зносостійкість. З нього виготовляють підшипники, деталі ущільнювачів замочних пристроїв, зубчасті колеса, деталі електропередач.

Поліфеніленоксид має хімічну стійкість, низьке водопоглинання, має хороші фізико-механічні характеристики. Тривало його можна застосовувати при температурах до $130\text{--}150^{\circ}\text{C}$. З нього виготовляють деталі устаткування, хірургічні інструменти, ізоляцію на високочастотних установках.

Полісульфон – це термічно стабільний, хімічно стійкий матеріал. За міцносними властивостями близький до поліфеніленоксиду. Полісульфон застосовують у вигляді плівок, литих виробів і покриттів для експлуатації при температурах від -100°C до $+175^{\circ}\text{C}$. З нього виготовляють деталі автомобілів, верстатів, побутових машин, електротехнічних виробів.

Полііміди – ароматичні гетероциклічні полімери. Залежно від структури вони можуть бути термопластичними і термореактивними. Полііміди відрізняються високими механічними і електроізоляційними властивостями, широким діапазоном робочих температур (від -200°C до $+300^{\circ}\text{C}$), стійкістю до радіації. Полііміди стійки до дії розчинників, масел, слабких кислот і речовин. Руйнуються при тривалій дії киплячої води і водяної пари. Можуть тривало працювати у вакуумі при високих температурах.

Полііміди застосовують у вигляді плівок для ізоляції дротів і кабелів, друкарських схем, електронно-вакуумної теплової ізоляції.

Полібензімідазоли є ароматичними гетероциклічними полімерами. Вони мають високу термостійкість, хороші показники міцності, високі діелектричні властивості. Волокна вогнестійкі та термостійкі. Полібензімідазоли застосовують у вигляді плівок, волокон, тканин для спеціальних костюмів, можуть використовуватися як з'єднувачі для армованих пластиків.

7.5. Термопласти з наповнювачами

Як полімерні матриці використовують різні термопласти. Як армуючі наповнювачі можна використовувати скляне волокно, азбест, органічні волокна і тканини. У промисловому масштабі застосовують поліаміди і полікарбонат, наповнені подрібненим скловолокном.

Скловолокніти мають підвищену міцність і теплостійкість, втомну міцність і зносостійкість. Інтервал робочих температур від -60°C до $+150^{\circ}\text{C}$.

Термопласти з наповнювачами у вигляді синтетичних волокон (капрон, лавсан) є перспективними. Мають високу тривалу міцність.

Шаруваті термопласти містять як наповнювачі тканин з різних волокон. З них виготовляють підшипники, зубчасті передачі, труби вентилі, ємності для агресивних середовищ, а також елементи і деталі фіксуючих пристроїв для металополімерного остеосинтезу [70].

7.6. Термореактивні пластмаси

Як єднальні речовини застосовуються термореактивні смоли, в які інколи вводять пластифікатори, отверджувачі, прискорювачі або сповільнювачі, розчинники. Залежно від форми частинок наповнювача, термореактивні пластмаси можна розділити на такі групи: порошкові, волокнисті та шаруваті.

Пластмаси з порошковими наповнювачами.

Як наповнювач застосовують органічні та мінеральні порошки. Властивості порошкових пластмас характеризуються ізотропною, невисокою механічною міцністю і низькою ударною в'язкістю.

На основі фенолоформальдегідних смол з органічними наповнювачами виготовляють прес-порошки, з яких пресуванням отримують несилкові та електроізоляційні деталі: рукоятки, деталі приладів тощо.

Мінеральні наповнювачі додають пластмасі водостійкості, хімічної стійкості, підвищених електроізоляційних властивостей, стійкості до тропічного клімату.

Пластмаси з порошковими наповнювачами широко застосовують у машинобудуванні для виготовлення різного інструментального оснащення, витяжних і формувальних штампів, корпусів верстатних, складальних і контрольних пристосувань, ливарних моделей, копіїв тощо.

Пластмаси з волокнистими наповнювачами.

До цієї групи пластмас відносяться волокніти, азбоволокніти, скловолокніти.

Волокніти застосовують для деталей загального технічного призначення з підвищеною стійкістю до ударних навантажень, що працюють на вигин і кручення.

Азбоволокніти мають підвищену теплостійкість (більше 200 °С) і удароміцність, стійкість до кислих середовищ і високі фрикційні властивості. Азбоволокніти використовуються як матеріал гальмівних пристроїв (колодки, накладки, диски підймальних кранів, вагонів, автомобілів тощо); з матеріалу фаоліту (різновид азбоволокнітів) отримують кислототривкі апарати, ванни, труби.

Скловолокніти отримують продавлюванням розплавленої скломаси через фільтри. Як наповнювач застосовують безперервне скловолокно або коротке волокно. Мають хороші характеристики міцності. Використовуються для великогабаритних виробів простих форм (кузови автомашин, човна, корпусу приладів).

Шаруваті пластмаси є силовими конструкційними і виробничими матеріалами.

Листові наповнювачі, укладені шарами, додають пластику анізотропії. Матеріали випускаються у вигляді листів, плит, труб, заготовок, з яких механічною обробкою отримують різні деталі.

Гетинакс за призначенням розділяють на електротехнічний і декоративний, який може мати різні кольори і текстуру, що імітує породи деревини. Пластик можна застосовувати при температурі 120–140 °С. Він стійкий до дії хімікатів, розчинників, харчових продуктів; використовується для внутрішнього облицювання пасажирських кабін літаків, залізничних вагонів, кают судів, у будівництві.

Текстоліт. Серед шаруватих пластиків він має найбільшу здатність поглинати вібраційні навантаження, добре чинити опір розколюванню. Текстоліт застосовують для зубчастих коліс. Текстолітові вкладиші підшипників служать у 10–15 разів довше бронзових. Проте робоча температура текстолітових підшипників невисока (80–90 °С). Вони застосовуються у прокатних станах, відцентрових насосах, турбінах тощо.

Деревно-шаруваті пластики (ДШП) складаються з тонких листів деревного шпону, просочених феноло- і крезольно-формальдегідними смолами і спресованих у вигляді листів і плит. ДШП мають високі фізико-механічні властивості, низький коефіцієнт тертя і з успіхом замінюють текстоліт, а також кольорові метали і сплави. Недоліком ДШП є чутливість до вологи. З ДШП виготовляють шків, втулки, повзуни лісопилних рам, корпуси насосів, підшипники, деталі автомобілів, залізничних вагонів, човнів і деталі текстильних машин.

Азботекстоліт є конструкційним, фрикційним термоізоляційним матеріалом. Має високу теплостійкість (300 °С) і механічну міцність. З азботекстоліту роблять лопатки ротаційних бензонасосів, фрикційні диски і гальмівні колодки. Азботекстоліт витримує

короткочасно високі температури і тому застосовується як теплозахисний теплоізоляційний матеріал.

7.7. Газонаповнені пластмаси

Газонаповнені пластмаси є гетерогенними дисперсними системами, що складаються з твердої та газоподібної фаз. Такі пластмаси мають надзвичайно малу масу і високі теплозвукоізоляційні характеристики. Залежно від фізичної структури газонаповнені пластмаси поділяють на дві групи:

1. *Пінопласти* – матеріали з комірчастою структурою, в яких газоподібні наповнювачі ізольовані один від одного і від довкілля тонкими шарами полімерного єднального.

2. *Поропласти* – губчасті матеріали з відкритопористою структурою, внаслідок чого наявні в них газоподібні включення вільно з'єднуються одне з одним і з довколишньою атмосферою.

Пінопласти отримали найбільш широке застосування. Замкнуто-комірчаста структура забезпечує хорошу плавучість і високі теплоізоляційні властивості. Механічна щільність пінопластів невисока і залежить від щільності матеріалу. Пінопласти застосовують для теплоізоляції кабін, контейнерів, приладів, рефрижераторів, труб тощо. Широке застосування пінопласти отримали у будівництві і при виробництві важко затоплюваних виробів. Використовуються в авіабудуванні, суднобудуванні, на залізничному транспорті тощо.

Сотопласти виготовляють з тонких листових матеріалів. Матеріалом для сотопластов служать тканини (скляні, кремнеземні, вугільні). Сотопласти мають досить високі теплоізоляційні властивості. Вони служать легкими заповнювачами багатошарових панелей, що застосовуються в авіа- і суднобудуванні для несучих конструкцій при створенні зовнішнього теплозахисту і теплоізоляції космічних кораблів; у антенних обтічниках літаків тощо.

Контрольні запитання до розділу 7.

1. Чому пластмасами називають штучні матеріали, отримані на основі органічних полімерних єднальних речовин, що здатні

- при нагріванні розм'якшуватися, ставати пластичними, і тоді під тиском їм можна надати задану форму, яка потім зберігається?
2. Чому в основі термопластичних пластмас лежать полімери лінійної або розгалуженої структури, а інколи до складу полімерів вводять пластифікатори?
 3. Чому термопластичні пластмаси застосовують як прозорі органічні стекла, високо- і низькочастотні діелектрики, хімічно стійкі матеріали, з яких виготовляють тонкі плівки і волокна?
 4. Чому до неполярних пластиків відносяться поліетилен, поліпропілен, полістирол і фторопласт-4?
 5. Чому поліетилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ – продукт полімеризації безбарвного газу етилену, що відноситься до полімерів, які кристалізуються, його теплостійкість невисока, тривало застосовується при температурах від $-70\text{ }^\circ\text{C}$ до $100\text{ }^\circ\text{C}$?
 6. Чому поліпропілен $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ – є похідною етилену, жорсткий нетоксичний матеріал з високими фізико-механічними властивостями, а, порівняно з поліетиленом, цей пластик теплостійкіший і зберігає форму до $150\text{ }^\circ\text{C}$?
 7. Чому поліпропіленові плівки міцні та більш газонепроникні, ніж поліетиленові, а волокна еластичні, міцні та хімічно стійкі?
 8. Чому поліпропілен застосовують для виготовлення труб, конструкційних деталей автомобілів, мотоциклів, холодильників, корпусів насосів, різних ємкостей, а плівки використовують з тією ж метою, що і поліетиленові?
 9. Чому полістирол $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$ – твердий, жорсткий, прозорий, аморфний полімер і за діелектричними характеристиками близький до поліетилену, зручний для механічної обробки, добре забарвлюється?
 10. Чому недоліками полістиролу є його невисока теплостійкість, схильність до старіння, утворення тріщин і з нього виготовляють деталі для радіотехніки, телебачення і приладів, деталі машин, посудини для води і хімікатів, плівки стирофлекс для електроізоляції?
 11. Чому фторопласт-4 є термічно і хімічно стійкими матеріалами, що можна тривало експлуатувати при температурі до $250\text{ }^\circ\text{C}$, а його руйнування відбувається при температурі вище $415\text{ }^\circ\text{C}$?

12. Чому фторопласт-4 стійкий до дії розчинників, кислот, лугів, окиснювачів і його застосовують для виготовлення труб для хімікатів, деталей (вентилі, крани, насоси, мембрани), прокладок ущільнювачів, манжет, сильфонів, електрорадіотехнічних деталей та антифрикційних покриттів на металах?
13. Чому до полярних пластиків відносяться фторопласт-3, органічне скло, полівінілхлорид, поліаміди, поліуретани, поліетилентерефталат, полікарбонат, поліарілати, пентапласт, поліформальдегід?
14. Чому фторопласт-3 полімер трифторхлоретилену, має формулу $(-\text{CF}_2-\text{CFCl}-)_n$ і є кристалічним полімером, що працює від $-105\text{ }^\circ\text{C}$ до $+70\text{ }^\circ\text{C}$, а при $315\text{ }^\circ\text{C}$ починається термічне руйнування, тому його використовують як низькочастотний діелектрик, з нього виготовляють труби, шланги, клапани, насоси, захисні покриття металу та ін.?
15. Чому органічне скло (прозорий аморфний термопласт на основі складних ефірів акрилової та метакрилової кислот), при температурі $80\text{ }^\circ\text{C}$ починає розм'якшуватися, а при температурі $105\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ з'являється пластичність, що дозволяє формувати з нього різні деталі?
16. Чому органічне скло стійке до дії розбавлених кислот і лугів, вуглеводневих палив і мастил, розчиняється в ефірах і кетоні, в органічних кислотах, ароматичних і хлорованих вуглеводнях, що використовують у літакобудуванні, автомобілебудуванні, при виготовленні світлотехнічних деталей та оптичних лінз?
17. Чому полівінілхлорид є полярним аморфним полімером з хімічною формулою $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ і пластмаси на основі полівінілхлориду мають хороші електроізоляційні характеристики, стійки до хімікатів, не підтримують горіння, атмосферостійкі?
18. Чому непластифікований твердий полівінілхлорид називається вініпластом з якого виготовляють труби для подачі агресивних газів, рідин і води, захисні покриття для електропроводки, деталі вентиляційних установок, теплообмінників, захисні покриття для металевих ємностей, будівельні облицювальні плитки?
19. Чому поліаміди (полімери, що кристалізуються) мають низьку щільність, удароміцні, поглинають вібрацію, мають низький коефіцієнт тертя і тривалий час можуть працювати на стиран-

- ня, стійки до лугів, бензину, спирту і стійкі в тропічних умовах?
20. Чому з поліамідів виготовляють шестерні, втулки, підшипники, болти, гайки, шків, деталі ткацьких верстатів, маслобензопроводи, ущільнювачі гідросистем, колеса відцентрових насосів, турбін, турбобурів, буксирні канати, використовують в електротехнічній промисловості, медицині і як антифрикційні покриття металів?
 21. Чому поліуретани містять уретанову групу – $\text{NH}-\text{COO}$ – та їх властивості в основному близькі до властивостей поліамідів, а з них виробляють плівкові матеріали і волокна, малогігроскопічні та хімічно стійкі?
 22. Чому поліетилентерефталат є кристалічним полімером, діелектриком і має відносно високу хімічну і температурну стійкість, з якого виготовляють шестерні, кронштейни, канати, реміні, тканини, плівки та тощо?
 23. Чому полікарбонат (складний поліефір вугільної кислоти) хімічно стійкий до розчинів солей, розбавлених кислот і лугів, палива, масел, руйнується міцними лугами, витримує світло тепло-вакуумне старіння і теплові удари, стійкий до іонізуючих випромінювань, з якого виготовляють шестерні, підшипники, автодеталі, радіодеталі?
 24. Чому поліарілати (складні гетероланцюгові поліефіри) термічно-і морозостійкі, мають хороші показники механічної міцності та антифрикційні властивості, які застосовують для підшипників, що працюють у глибокому вакуумі без мастила, як матеріали ущільнювачів в буровій техніці?
 25. Чому пентапласт має задовільні електроізоляційні властивості, є водостійким і з нього виготовляють труби, клапани, деталі насосів і точних приладів, ємності, плівки і захисні покриття на металах?
 26. Чому поліформальдегід має температурний інтервал застосування від $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+130\text{ }^{\circ}\text{C}$, стійкий до води, мінеральних масел і бензину, а використовують для виготовлення зубчастих передач, шестерень, підшипників, клапанів, деталей автомобілів, конвеєрів?

27. Чому до термостійких пластиків (до 400 °С) відносять ароматичні поліаміди, поліфеніленоксид, полісульфон, полііміди і полібензімідазоли?
28. Чому ароматичний поліамід має підвищену стійкість до радіації та хімічну стійкість, має високу втомну міцність і зносостійкість і з нього виготовляють підшипники, деталі ущільнювачів замочних пристроїв, зубчасті колеса, деталі електропередач?
29. Чому поліфеніленоксид має хімічну стійкість, низьке водопоглинання, має хороші фізико-механічні характеристики?
30. Чому полісульфон термічно стабільний, хімічно стійкий матеріал і за міцностними властивостями близький до поліфеніленоксиду, а його застосовують у вигляді плівок, литих виробів і покриттів для експлуатації при температурах від -100 °С до +175 °С, а з нього виготовляють деталі автомобілів, верстатів, побутових машин, електротехнічних виробів?
31. Чому поліаміди (ароматичні гетероциклічні полімери) можуть бути термопластичними і термореактивними, відрізняються високими механічними і електроізоляційними властивостями, широким діапазоном робочих температур (від -200 °С до +300 °С), стійкістю до радіації, дії розчинників, масел, слабких кислот і речовин, руйнуються при тривалій дії киплячої води і водяної пари, тривало працюють у вакуумі при високих температурах?
32. Чому полібензімідазоли є ароматичними гетероциклічними полімерами, мають високу термостійкість, хороші показники міцності, високі діелектричні властивості, їх волокна вогнестійкі та термостійкі, а застосовують у вигляді плівок, волокон, тканин для спеціальних костюмів, можуть використовуватися як єднальні для армованих пластиків?
33. Чому термопласти з наповнювачами (капрон, лавсан) можна використовувати як скляне волокно, азбест, органічні волокна і тканини в інтервалі від -60 °С до +150 °С?
34. Чому шаруваті термопласти містять як наповнювачі тканини з різних волокон і з них виготовляють підшипники, зубчасті передачі, труби вентилі, ємкості для агресивних середовищ?
35. Чому як єднальні речовини застосовуються термореактивні смоли, в які інколи вводять пластифікатори, отверджувачі, прискорювачі або сповільнювачі, розчинники і, залежно від форми

частинок наповнювача, термореактивні пластмаси розділяють на порошкові, волокнисті та шаруваті ?

36. Чому на основі фенолоформальдегідних смол з органічними наповнювачами виготовляють прес-порошки, з яких пресуванням отримують несилкові та електроізоляційні деталі: рукоятки, деталі приладів, а мінеральні наповнювачі додають пластмасі водостійкості, хімічної стійкості, підвищених електроізоляційних властивостей, стійкості до тропічного клімату?
37. Чому пластмаси з порошковими наповнювачами широко застосовують у машинобудуванні для виготовлення різного інструментального оснащення, витяжних і формувальних штампів, корпусів верстатних, складальних і контрольних пристосувань, ливарних моделей, копіїрів тощо?
38. Чому скловолокнисті отримують продавлюванням розплавленої скломаси через фільтри, а як наповнювач застосовують безперервне скловолокно або коротке волокно з використанням для великогабаритних виробів простих форм (кузови автомашин, човна, корпусу приладів)?
39. Чому гетинакс за призначенням розділяють на електротехнічний і декоративний, який може мати різні кольори і текстуру, що імітує породи дерева, а пластик можна застосовувати при температурі 120–140 °С, він стійкий до дії хімікатів, розчинників, харчових продуктів, використовується для внутрішнього облицювання пасажирських кабін літаків, залізничних вагонів, кают судів, у будівництві?
40. Чому текстоліт серед шаруватих пластиків має найбільшу здатність поглинати вібраційні навантаження, добре чинити опір розколюванню?
41. Чому деревно-шаруваті пластики (ДШП) складаються з тонких листів деревного шпону, просоченого феноло- і крезольно-формальдегідними смолами і стиснутих у вигляді листів і плит для виготовлення шківів, втулок, повзунів лісопильних рам, корпусів насосів, підшипників та інших деталей автомобілів, залізничних вагонів, човнів?
42. Чому азботекстоліт є конструкційним, фрикційним термоізоляційним матеріалом, має високу теплостійкість (300 °С) і механічну міцність, з якого роблять лопатки ротаційних бензонасосів, фрикційні диски і гальмівні колодки?

43. Чому пінопласти із замкнуто-комірчастою структурою забезпечують хорошу плавучість і високі теплоізоляційні механічні властивості, а їх щільність невисока, тому їх застосовують для теплоізоляції кабін, контейнерів, приладів, рефрижераторів, труб у будівництві, авіабудуванні, суднобудуванні, на залізничному транспорті тощо?
44. Чому сотопласти виготовляють з тонких листових матеріалів?
45. Чому матеріалом для сотопластів служать тканини (скляні, кремнеземні, вугільні), що мають досить високі теплоізоляційні властивості?
46. Чому сотопласти служать легкими заповнювачами багатошарових панелей, що застосовуються в авіа- і суднобудуванні для несучих конструкцій, а також при створенні зовнішнього теплозахисту і теплоізоляції космічних кораблів, у антенних обтічниках літаків тощо?

Література:

1. *Богорош А.Т.* Возможности управления свойствами кристаллических отложений и их прогнозирование [Текст] / А.Т.Богорош; Издательское объединение «Вища школа», Киев, 1987. – 248 с. – Библиогр.: С. 237–245. – 560 экз. – ISBN 230301000-085; 182-87; M211 (04)-87.
2. <http://ru.wikipedia.org/wiki/Прочность> (2009);
http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/tehnologiya_i_promyshlennost/RAZRUSHENIYA_MECHANIZMI.html;
http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/tehnologiya_i_promyshlennost/METALLOV_MECHANICHESKIE_SVOSTVA.html;
3. www.ras.ru/FStorage/download.aspx?Id=be74af45-4a7e-45fb-876c-0c8226b84446 (2009р.)
4. *Воронов С.А.,* Переверзева Л.П., Поплавко Ю.М. Физическое материаловедение. Часть 1. Перспективные направления материаловедения [Текст] / С.А. Воронов, Л.П. Переверзева, Ю.М. Поплавко, НТУУ «КПИ», 2004. – 195 с. – Библиогр.: С. 194. – 300 прим. – ISBN 5-11-004558-9.
5. *Киселев Б.А.* Стеклопластики [Текст] / Б.А. Киселев; Изд. Химия, М., 1961. – 219 с. – Библиогр.: С. 217. – 300 экз. – ISBN 230101000-015; 183-61; M111 (03)-61.
6. *Туманов А.Т.,* Портной К.И. Тугоплавкие материалы в машиностроении [Текст] / А.Т. Туманов, К.И. Портной. Изд. Машиностроение, М., 1967. – 1136 с. – Библиогр.: С. 1130–1135. – 600 экз. – ISBN 210141000-015.
6. *Химушин Ф.Ф.* Жаропрочные стали, сплавы и современные композиционные материалы, [Текст] / Ф.Ф. Химушин. Изд. Машиностроение, М., 1969. – 400 с. – Библиогр.: С. 395–399. – 1000 экз. – ISBN 2-10-001410-5.
7. <http://www.moyka-hotel.ru/splav.html>
8. *Сорокин М.В.* Конструкционные свойства пластмасс [Текст] / М.В. Сорокин, Изд. Знание, М., 1967. – 195 с. – Библиогр.: С. 193. – 300 экз. – ISBN 5-11-004558-9.
9. *Сиенко М.Д.* Резина – конструкционный материал современного машиностроения [Текст] / М.Д. Сиенко, Изд. Мир, М., – 1967. – 344 с.– Библиогр.: С. 342. – 1000 экз. – ISBN 2-10-001410-5.

10. *Romanov A.E. Metallkunde [The Text] / A.E. Romanov; Trusov Institute for High Pressure Physics, Academy of Sciences of the, 2005. – 445 p. – Bibl.: P. 443. – 500 copies. – ISSN0235-5620.*
11. *Yu H.V., Chen H., Li D., Wang J., [The Text] / H.V. Yu, Z.G Xing, J. Crystal Growth 266 Q. Huang, J.M. Zhou., 2004. – 455 p., – Bibl.: P. 454. – 500 copies.-ISSN0235-5620.*
12. *Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы [Текст] / В.А. Лихачев, Изд-во ЛГУ, Л., 1987. – 218 с. – Библиогр.: С. 216–217. – 300 экз. – ISBN 2-10-001410-5.*
13. *Ооцука К., Симидзу К., Судзуки Ю. Сплавы с эффектом памяти формы: Пер. с яп. / Под ред. Х. Фунакубо. М.: Металлургия, 1990. -224 с.; Библиогр.: с. 222. – 600 экз. – ISBN 5-11-004558-9.*
14. *Гюнтер Э.В. Эффекты памяти формы и их применение в медицине [Текст] / Э.В. Гюнтер, Изд. Наука, Новосибирск, 1992. – 741 с. – Библиогр.: С. 738. – 500 экз. – ISBN 1-12-001410-5.*
15. *Волков А.Е., Кухарева А.С. Расчет температурных и механических полей в цилиндре и пластине из сплава с памятью формы [Текст] / А.Е. Волков, А.С. Кухарева, Изд-во БелГУ, – Белгород, 2006. – 237 с. – Библиогр.: С. 236. – 300 экз. – ISBN 5-11-004558-9.*
16. *http://www.sgu.ru/files/nodes/43402/Kuchumov_avtoreferat.doc;
<http://www.math.spbu.ru/ru/mmeh/AspDok/pub/2009/Kuhareva.doc>*
17. *http://www.nanometer.ru/2009/02/15/data_storage_594551.html*
18. *Schüller E., Bram M., Buchkremer H.P., Stöver D., Phase transformation temperatures for NiTi alloys prepared by powder metallurgical processes, Materials Science and Engineering A 378 (2004) 165–169.*
19. *Монастирський Г.Є., Шпак А.П., Коваль Ю.М. и др. Дослідження стану порошків одержаних електроіскровим методом із сплавів з мартенситним перетворенням, Металлофізика и новейшие технологии, 2003, № 6, 25, С. 803–816.*
20. *Наугольных К.А., Рой Н.А., Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1971. – 372 с. – ISBN 5-11-005557-1.*
21. *http://ru.wikipedia.org/wiki/Жаропрочные_сплавы 19.10.2009, 12:07*
22. *Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. – М.: «Металлургия», 1995. – 210 с. – ISBN 5-11-004358-5.*

23. *Состав и свойства авиационных материалов*. – М.: «Металлургия», 1989. – 291 с. – ISBN 5-11-005557-1.
24. [http://www.esparus.com/dictionary/index.html&page=1&letter=\(Лекції про суперсплави на сайті університету Кембріджа\)](http://www.esparus.com/dictionary/index.html&page=1&letter=(Лекції про суперсплави на сайті університету Кембріджа)).
25. <http://www.metaltexno.ru/legirovannyye-stali-i-splavy>
26. *Петрова Э.Н., Чухин Б.Д., Яньков В.П.* «Особенности взаимодействия средств поражения с броней СИБ». – М.: Изд. ВОТ, серия 16, выпуск 3–4, 2003 г. С. 791–798.
27. *Каннель Г.И., Петрова Э.Н.* «Прочность титана ВТ6 в условиях ударно-волнового нагружения». Материалы II Всесоюзного совещания по детонации, 1981 г. С. 210–219.
28. *Перколяционные модели смачивания границ зерен в поликристаллических материалах / П.М. Волович, Л. Барралье, З.Н. Скворцова, В.Ю. Траскин.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 1. С. 327–332.
29. www.chem.msu.su/rus/jvho/2008-1/13.pdf
30. http://mysopromat.ru/uchebnye_kursy/sopromat/rastyazhenie_szhatie/diagrammy_uslovnyh_i_istinnyh_napryazhenii/;
31. http://5ka.su/ref/Materialovedenie/0_object105029.html
32. *Счастливец В.М., Мирзаев Д.А., Яковлева И.Л. и др.* Перлит в углеродистых сталях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 312 с.
33. *Изотов В.И., Филиппов Г.А.* Дислокационная структура под поверхностью трещин (изломов) различной природы в перлитоферритной стали //ФМКМ. 2003, т. 95, № 6. С. 94–99.
34. *Изотов В.И., Поздняков В.А., Лукьяненко Е.В.* Эволюция дислокационной структуры и образование микротрещин при усталости перлитно-ферритной стали // ФМКМ. 2008, Т. 105, № 5. С. 549–559.
35. *Изотов В.И., Филиппов Г.А.* Экспертная оценка эксплуатационных повреждений железнодорожных колес // Деформация и разрушение материалов, 2005, № 8. С. 2–7.
36. *Соснин О.В., Громова А.В., Козлов Э.В.* Закономерности эволюции дислокационных субструктур в сталях при усталости // Деформация и разрушение материалов, – 2005. – № 2. – С. 14–19.
37. *Dollar M., Bernstein I.M., Thompson A.W.* The effect of cyclic loading on the dislocation structure of fully pearlitic steel // Metallurgical Transactions A, 1989. – V. 20A. March. P. 447–451.

38. *Соснин О.В., Иванов Ю.Ф., Громов В.Е.* Эволюция феррито-перлитной структуры при импульсном воздействии электротока // Физика и химия обработки материалов, 2003, № 4. С. 63–69.
39. *Безухов Н.И.* Основы теории упругости, пластичности и ползучести. – М.: «Металлургия», 2001. – 300 экз. – ISBN 5-11-004558-9.
40. <http://www.kzndoska.ru/korroziya-i-zharoprochnost/vliyanie-okisnyh-plenok/vse-stranitsy.html>;
<http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/136211>
41. *Горячая* пластическая деформация высокопрочного чугуна / Н.П. Лякишев, Г.В. Щербединский //5-ое собрание металлосоведов России. – Краснодар, 10 сент. 2001: Сборник трудов. – Краснодар, 2001. – С. 249–251.
42. *Взаимосвязь* исходного состояния с физико-механическими свойствами деформированного высокопрочного чугуна / А.А. Снежко, В.А. Тиманюк, В.И. Покровский, В.Н. Бабич // Процессы литья. – 1993, №1. – С. 71–75.
43. *Проблемы* совмещения горячей деформации и термической обработки / А.А. Баранов, А.А. Минаев, А.Л. Геллер, В.П. Горбатенко. – М.: Металлургия, 1985. – 128 с.
44. *Зеленцов А.Н., Балакина М.В.* Влияние обжаривания и температуры на твердость прокатных клиньев из чугуна с шаровидным графитом // Изв. вузов. Черн. металлургия. – 1991, № 11. – С. 43–44.
45. *Щербединский Г.В., Копьев М.И.* Получение деформируемого высокопластичного и высокопрочного чугуна. Структура и свойства // Металлы, 1995. – №. 2 – С. 96–100.
46. *Влияние* пластической деформации на структуру и механические свойства высокопрочного чугуна / Н.И. Бех, А.А. Снежко, В.С. Шумихин, В.И. Покровский // Литейное производство. – 1993, № 12. – С. 4–7.
47. *Доменный* чугун с шаровидным графитом для крупных отливок / А.М. Зборщик, В.А. Курганов, Ю.В. Бычков и др. – М.: Машиностроение, 1995. – 128с.
48. http://nich.dgtu.donetsk.ua/konf/konf4/sek_03_metall/s03_13.pdf
49. *Становлення та розвиток методів визначення твердості матеріалів.* 25 червня 2009 р.
50. <http://www.google.com.ua/url?q=>;
http://www.nbuu.gov.ua/portal/Natural/VKhNADU/texts/2009_46/6_Martinchuk%2520V.,%2520Polonsky%2520L.pdf&ei=89QkS5P

dEIq4mgPYtN3iBw&sa=X&oi=spellmeleon_result&resnum=1&ct=result&ved=0CAcQhgIwAA&usg=AFQjCNF2FdQ

51. <http://uk.wikipedia.org/wiki/Твердість>
52. http://ru.wikipedia.org/wiki/Сверхтвёрдые_материалы
53. Булат А.Ф., Дырда В.И. Фракталы в геомеханике. К.: Наук. думка, 2005. – 358 с.
54. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1982. – 256 с.
55. Щелокова М.А., Коротунова Е.В., Мاستиновский Ю.В. Фрактальный подход к решению задачи о накоплении повреждений // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2005. – № 2. – С. 80–83.
56. Дырда В.И. Связь между прочностью и диссипацией энергии при циклическом разрушении конструкций / Ин-т геотехн. механики АН УССР. – Днепропетровск, 1976. – 18 с. – Деп. в ВИНТИ № 3801-76.
57. Иванова В.С., Терентьев В.Ф. Природа усталости металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 456 с.
58. Челидзе Т.Л. Методы теории перколяции в механике разрушения // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. – 1983. – № 6. – С. 114–123.
59. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. – М., 1991. – Т. 4. – 368 с.
60. Капитанов А.В., Петров Ю.В. Фрактальное обобщение энергетического баланса в линейной механике разрушения. – СПб., 2001. – 51 с.
61. Noll W. Matherial uniform simple bodies with inhomogeneities // Arch. Rational Mech. Anal. 1968. – Vol. 27, N. 1. – P. 1–32.
62. Миклашевич И.А. Микромеханика разрушения в обобщенных пространствах. – Минск: Логвинов, 2003. – 194 с.
63. Flory P.J., Abe A. // Macromolecule. 1978. – V. 11. – P. 1122.
64. Hwang W.F., Wiff D.R., Verschoore C. // Polym. Eng. Sci. 1983. – V. 23. – P. 789–791.
65. Ding H., Harris F.W. // Pure and Appl. Chem. 1997. – V. 67. – P. 1995–2004.
66. Неверов В.М., Чвалун С.Н., Blackwell J. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2000. – Т. 42. – С. 450–461.

67. *Israelashvili J.N.* Intermolecular and Surface Forces. N.Y., 1992. V. 39. P. 4515–4522.
68. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов, М.: Химия, 1988. – 544 с. – Библиогр.: 1046 назв., С. 512–539. – 4800 экз. – ISBN 5-7245-0107-4
69. <http://csc.ac.ru:8002/ej/file/25681>.
70. *Биомеханика* блокирующего металлополимерного остеосинтеза: монография/ А.Г. Шайко-Шайковский, И.М. Рубленик, А.Т. Богорош и др. Под. ред. А.Г. Шайко-Шайковского – Saarbrücken, Deutschland. – Palmarium Academic Publishing. –2014. – 390 с.
71. *Аналикова И.Ю., Сухарев Ю.И., Рябухин А.Г.* Сорбирующие полимеры на основе оксигидратов железа. – Челябинск: Химия и химическая технология, 2000. – С. 82–85.

Навчальний посібник до курсу лекцій

НОВІ РЕЧОВИНИ
Частина 1
Від традиційних до нових матеріалів

Укладачі навчального посібника

Богорош Олександр Терентійович, д.т.н., проф.

Воронов Сергій Олександрович, д.т.н., проф.

Котовський Віталій Йосипович, д.т.н., ст.н.с.

Гордійко Наталя Олександрівна, к.т.н., в.о. доцента

Під загальною редакцією проф. Богороша О.Т.

Київ – 2015